

И. Г. КАПЛАН

ВВЕДЕНИЕ
В ТЕОРИЮ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ



МОСКВА «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
1982

КАПЛАН И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.— М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982—312 с.

Приведены классификация и подробная сравнительная характеристика различных типов межмолекулярных сил и их связь с физическими свойствами молекул. Изложены теория и методы расчета межмолекулярных взаимодействий на близких, промежуточных и далеких расстояниях. Отдельно выделены приближенные методы расчета взаимодействия больших молекул. Наряду с изложением квантовомеханической теории межмолекулярных взаимодействий, в книге большое место отведено обсуждению полуэмпирических модельных потенциалов и методов их нахождения, в том числе методов прямого восстановления потенциала из экспериментальных данных.

Рис. 47. Табл. 63. Библ. 815 назв.

1704060000—043
К 053(02)-82 93-82

© Издательство «Наука».
Главная редакция
физико-математической
литературы, 1982

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Введение	9
§ 1. Значение изучения межмолекулярных взаимодействий; специфика предмета	9
§ 2. Краткий исторический очерк эволюции представлений о межмолекулярных силах	12
Глава I. Современныe квантовомеханические представления о межмолекулярных взаимодействиях (качественная картина)	20
§ 1. Концепция межмолекулярных потенциалов и классификация типов взаимодействий	20
§ 2. Характеристика различных типов межмолекулярных взаимодействий	26
2.1. Прямые электростатические взаимодействия (26).	
2.2. Поляризационные взаимодействия (35). 2.3. Резонансные взаимодействия (42).	
2.4. Учет запаздывания при далекодействующих взаимодействиях (44).	
2.5. Учет релятивистских эффектов; магнитные взаимодействия (45).	
2.6. Обменные взаимодействия; перенос заряда (50).	
§ 3. Некоторые спектроскопические и физико-химические проявления межмолекулярных взаимодействий	56
3.1. Образование димеров (56). 3.2. Водородная связь (63).	
3.3. Взаимодействие между макроскопическими телами (74).	
Глава II. Расчет межмолекулярных взаимодействий на больших расстояниях	79
§ 1. Мультипольное разложение энергии взаимодействия	79
1.1. Вывод общих формул для разложения оператора кулоновского взаимодействия (79).	
1.2. Энергия взаимодействия двух атомов в <i>S</i> -состояниях (86).	
1.3. Дисперсионные и индукционные взаимодействия молекулярных систем (90).	
1.4. Методы расчета дисперсионных постоянных (94).	
§ 2. Сходимость мультипольного разложения	104
2.1. Ряд теории возмущений и мультипольное разложение (104).	
2.2. Исследование сходимости мультипольного разложения (108).	
2.3. Устранение расходимости. Метод «неразложенных» энергий (113).	
§ 3. Методы расчета далекодействующих взаимодействий между большими молекулами	117

ОГЛАВЛЕНИЕ

3.1. Модельный расчет Салема дисперсионного взаимодействия двух насыщенных цепей (117).	
3.2. Метод взаимодействия связей (121).	
3.3. Метод точечных зарядов (127).	
3.4. Дисперсионные взаимодействия сопряженных молекул. Монопольное приближение Лондона (130).	
Глава III. Расчет межмолекулярных взаимодействий на промежуточных и близких расстояниях	134
§ 1. Теория возмущений с учетом электронного обмена	134
1.1. Неоднозначность ряда теории возмущений при учете обмена (134).	
1.2. Несимметричная по гамильтониану теория возмущений (137).	
1.3. Подходы, позволяющие применять стандартную теорию возмущений Релея — Шредингера (156).	
§ 2. Вариационные методы	160
2.1. Введение (160).	
2.2. Расчеты в приближении метода самосогласованного поля (162).	
2.3. Учет электронной корреляции (167).	
2.4. Применение метода валентных связей к расчету межмолекулярных взаимодействий (171).	
2.5. Методы, применяющиеся для расчета больших систем: методы молекулярных фрагментов и PCILO (175).	
§ 3. Статистический метод	180
3.1. Связь между полной энергией и электронной плотностью (180).	
3.2. Применение статистической модели к вычислению межмолекулярных потенциалов (182).	
Глава IV. Эффекты неаддитивности в межмолекулярных взаимодействиях	190
§ 1. Проявление эффектов неаддитивности	190
§ 2. Расчет многочастичных взаимодействий	194
2.1. Неаддитивность дальнедействующих сил. Трехчастичные дисперсионные силы Аксильрода — Теллера — Муто (194).	
2.2. Расчет многочастичных сил на близких и промежуточных расстояниях вариационным методом (202).	
2.3. Неаддитивность и атом-атомная схема расчета (208).	
2.4. Влияние химической связи на неаддитивность атом-атомных взаимодействий (216).	
Глава V. Нахождение межмолекулярных потенциалов из эксперимента	219
§ 1. Полуэмпирические модельные потенциалы	219
1.1. Модельные потенциалы с твердой сферой (219).	
1.2. Потенциал Леннарда-Джонса (220).	
1.3. Модификации потенциала Леннарда-Джонса (221).	
1.4. Потенциал Букингема (223).	
1.5. Модификации потенциала Букингема (224).	
1.6. Потенциалы, описывающие спектроскопические свойства двухатомных молекул (226).	
1.7. Анизотропные потенциалы (231).	
1.8. Экранированный кулоновский потенциал (235).	
1.9. Потенциал Борна — Майера (237).	
1.10. Многопараметрический потенциал Бойса — Шевитта (237).	
1.11. Составные (кусочные) потенциалы (238).	
§ 2. Определение параметров модельных потенциалов	241
2.1. Процедура подгонки параметров (241).	
2.2. Макроскопические свойства как источник информации о межмолекулярных потенциалах (245).	
2.3. Рассеяние в молекулярных пучках (253).	
§ 3. Восстановление потенциала по экспериментальным данным	258

3.1. Метод Ридберга — Клейна — Риса (258). 3.2. Решение обратной задачи рассеяния (260). 3.3. Восстановление потенциала из термофизических данных (267).	
Приложения	271
I. Таблицы	271
I.1. Таблица основных физических постоянных	271
I.2. Система атомных единиц.	271
I.3. Таблица перевода энергетических единиц	272
II. Краткие сведения из квантовой теории многоэлектронных систем	273
§ 1. Адиабатическое приближение	273
§ 2. Метод самосогласованного поля; учет электронной корреляции	276
§ 3. Теория возмущений	281
3.1. Формализмы Бриллюэна — Вигнера и Релея — Шредингера (281). 3.2. Вариационная теория возмущений (286). 3.3. Асимптотические разложения; аппроксиманты Паде (288).	
Литература	291

ПРЕДИСЛОВИЕ

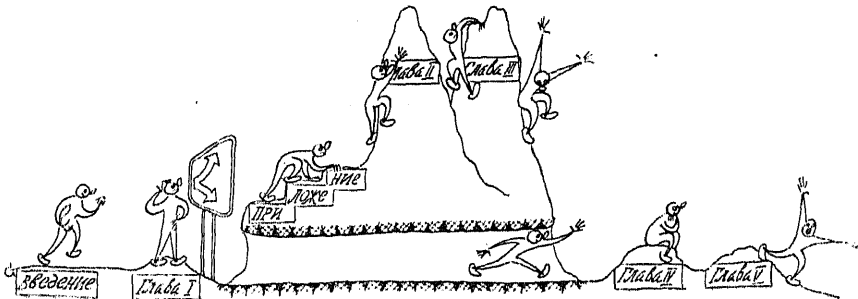
Теория межмолекулярных взаимодействий является в настоящее время столь широко разросшейся областью науки, что практически невозможно охватить весь этот огромный и разнородный материал в одной сравнительно небольшой по объему книге. С проявлением межмолекулярных (межатомных) сил приходится сталкиваться как при рассмотрении элементарных актов столкновений инертных атомов, так и при изучении процессов взаимодействия сложных биологически активных молекул и макроскопических тел, при исследовании процессов адсорбции на поверхности, при нахождении равновесной геометрии кристаллов и во многих других процессах. Поэтому при отборе материала приходится идти на определенные ограничения.

При написании настоящей книги автор поставил перед собой две, на первый взгляд, исключаящие друг друга задачи: с одной стороны, помочь читателю войти в физику процесса межмолекулярного взаимодействия, с другой стороны, дать критическое изложение современного состояния теории, переживающей в последние годы период интенсивного развития. В связи с этим материал книги распадается на два разных по характеру изложения концентра. Гл. I, гл. IV (§ 1), гл. V содержат качественный материал и рассчитаны на широкий круг читателей: физиков и специалистов из смежных областей химии и биологии, желающих получить общие представления о природе межмолекулярных сил и научиться использовать эти представления при анализе механизма исследуемых процессов. Другая часть материала книги (гл. II, III, гл. IV (§ 2)) ориентирована на физиков-теоретиков и квантовых химиков. Основное внимание здесь уделяется обсуждению специфики и сравнительных достоинств различных методов расчета межмолекулярных взаимодействий. Некоторые подходы еще не оформились в окончательном виде, в частности, это относится к теории возмущений с учетом обменных эффектов, методу атом-атомных потенциалов. В таких случаях автор старался по возможности объективно отразить основные подходы и точки зрения, оставляя, естественно, за собой право на авторский акцент.

В стандартных руководствах по квантовой механике материал по межмолекулярным взаимодействиям либо вообще отсутствует, либо сводится к обсуждению закона убывания энергии взаимодействия на больших расстояниях. Взаимодействия на близких расстояниях относят к химическим и в лучшем случае лишь упоминают, что они экспоненциально убывают с расстоянием. Между тем деление сил на физические и химические является в значительной степени условным. В данной книге сравнительно много места уделено описанию квантовохимических методов и их роли в понимании единой природы межмолекулярных взаимодействий. Получаемые в таких расчетах потенциальные кривые охватывают широкую область расстояний, в том числе и наиболее трудную для теории область молекулярных ассоциатов, где «химические» (по традиционной терминологии) силы неотделимы от «физических» межмолекулярных.

Расчеты потенциальных кривых даже в случае простейших систем представляют достаточно сложную задачу. Поэтому большое распространение получили аналитические потенциалы с параметрами, находимыми путем подгонки расчетных значений физических характеристик под экспериментальные. Простая функциональная зависимость таких модельных потенциалов облегчает аналитическое решение задачи. В гл. V собрано около 30 модельных потенциалов, используемых в современных исследованиях. Выбор подходящего потенциала определяется в каждом конкретном случае спецификой рассматриваемой задачи. Обсуждается проблема нахождения параметров, а также методы прямого восстановления потенциала из экспериментальных данных.

В связи с ориентацией книги на разные круги читателей главы написаны достаточно автономно. Все необходимые сведения из квантовомеханической теории многоэлектронных систем вынесены в Приложение II. Читатель, интересующийся только физической картиной межмолекулярных взаимодействий и их экспериментальными проявлениями, может совершить при чтении книги «туннельный переход» от гл. I сразу к гл. IV.



В книге не рассмотрены взаимодействия в жидком состоянии, в частности специфика межмолекулярных взаимодействий в растворах, явления адсорбции на поверхности и ряд других не менее важных вопросов. Включение этого материала потребовало бы существенного расширения объема книги. Сведения по этим вопросам читатель может почерпнуть из более узкоспециализированных руководств.

В заключение я хотел бы выразить глубокую признательность А. В. Тулубу за участие в работе над рядом разделов книги: совместно с А. В. Тулубом написаны § 1 гл. II, § 3 гл. III, пункт 2.1 гл. IV и § 3 Приложения II; а также О. Б. Родимовой, результаты совместной работы с которой использованы в книге. Автор признателен А. А. Нудельману за полезные обсуждения некоторых математических аспектов теории и помощь в написании пункта 1.4 гл. II, Н. Д. Соколову за полезные обсуждения различных вопросов теории межмолекулярных сил. Благодарю Т. Н. Брик за большую помощь в оформлении книги. Наконец, я хотел бы выразить благодарность своей жене Ларисе Поповой за терпение, понимание и поддержку.

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Значение изучения межмолекулярных взаимодействий; специфика предмета

Знание потенциалов межмолекулярного взаимодействия ¹⁾ требуется в широком круге задач физики, химии и биологии. Само наличие в природе жидкостей и твердых тел обязано существованию межмолекулярных взаимодействий. Термодинамические свойства газов и жидкостей, их кинетические характеристики (коэффициенты теплопроводности, диффузии и т. д.) определяются характером межмолекулярных взаимодействий. Межмолекулярные силы определяют и большую часть свойств кристаллов, таких, как равновесная геометрия, энергия сцепления, фононные спектры и т. д.

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают образование сложных химических комплексов типа комплексов с переносом заряда, комплексов с водородной связью. Исследование механизма элементарных химических актов невозможно без знания процессов обмена поступательной и электронно-колебательной энергий, зависящих от взаимодействия частиц при столкновениях. Для расчета скоростей химических реакций требуется знание потенциальной поверхности, характеризующей взаимные траектории реагентов.

Велико значение межмолекулярных взаимодействий и в биологии. Достаточно сказать, что межмолекулярные силы обеспечивают стабильность таких важных для жизни соединений, как ДНК и РНК; играют существенную роль в механизме мышечных сокращений. На балансе электростатических сил отталкивания и дисперсионных сил притяжения построена теория коагуляции коллоидных растворов.

Развитие новейшей техники потребовало знания микроскопических свойств газов в условиях, труднодоступных для экспери-

¹⁾ Здесь и в дальнейшем для краткости употребляем единый термин «межмолекулярное взаимодействие», подразумевая под ним и межатомные взаимодействия, не приводящие к образованию химической связи.

ментальных измерений (сверхзвуковые скорости, высокие температуры ≥ 1000 К, сверхвысокие давления в ударных волнах). Требуемые характеристики газа могут быть рассчитаны, но для этого необходимо иметь найденные независимо кривые потенциальной энергии в широком диапазоне расстояний. Знание сил межмолекулярного взаимодействия требуется также в теории молекулярных лазеров.

Основными источниками наших сведений о межмолекулярных силах служат:

а) эксперименты по рассеянию в атомно-молекулярных пучках, позволяющие в ряде случаев непосредственно восстанавливать потенциалы по экспериментальным данным;

б) спектроскопические измерения (колебательно-вращательные спектры, предиссоциация, уширение линий давлением);

в) данные по термодинамическим свойствам газов и жидкостей (вириальные коэффициенты, коэффициенты вязкости и переноса);

г) данные по свойствам кристаллов (упругие константы, фоновые спектры, энергия сублимации);

д) эксперименты по образованию радиационных дефектов в твердых телах (энергия фокусирования, пороговая энергия смещения, каналирование и т. п.);

е) эксперименты по ядерному магнитному резонансу в твердых телах и жидкостях (время спиновой и спин-решеточной релаксации).

Для обработки экспериментальных данных используют модельные потенциалы парного взаимодействия с параметрами, получаемыми путем подгонки теоретических значений под экспериментальные. В зависимости от рассматриваемой системы и решаемой задачи используют потенциалы различного вида (см. § 1 гл. V).

Отметим, что эти полуэмпирические потенциалы не могут правильно описать межмолекулярный потенциал в широкой области расстояний. Потенциал с параметрами, калиброванными по одному свойству, часто неудовлетворителен для описания других свойств, поскольку различные физические свойства могут быть чувствительны к разным участкам потенциальной кривой. Поэтому для получения более достоверных потенциалов калибровку параметров следует проводить с привлечением максимального количества экспериментальной информации по физическим свойствам исследуемой системы. Использование быстродействующих ЭВМ сделало возможным применение кусочных потенциалов, имеющих различный аналитический вид для разных интервалов расстояний.

Следует подчеркнуть, что ни в одном эксперименте межмолекулярные силы непосредственно не измеряются. Измеряются другие характеристики (угол отклонения при рассеянии, коэффициенты переноса и т. д.), функционально связанные с межмолекулярным потенциалом. В ряде случаев удается решить так называемую

обратную задачу — восстановить вид потенциала из экспериментальных данных (как правило, в ограниченной области расстояний.) Это — эксперименты по рассеянию в молекулярных пучках, экспериментальные данные по колебательно-вращательным спектрам двухатомных молекул и некоторые другие¹⁾. При оценке достоверности получаемого потенциала помимо приближенности измерения (экспериментальная погрешность) необходимо учитывать приближенность формул, связывающих измеряемую характеристику с молекулярным потенциалом (погрешность теоретической аппроксимации).

Обычной процедурой является подгонка параметров в выбранном модельном потенциале такая, чтобы расчет с этим потенциалом приводил к экспериментально наблюдаемой зависимости. При этом следует иметь в виду, что часто к экспериментально наблюдаемой зависимости могут приводить различные модельные потенциалы. В этом случае экспериментальное подтверждение теоретической модели не есть еще свидетельство ее истинности, так как является условием необходимым, но не достаточным. Так, величина второго вириального коэффициента малочувствительна к форме потенциальной кривой и положению минимума и зависит только от отношения между шириной и глубиной потенциальной ямы. Коэффициент вязкости также малочувствителен к зависимости потенциала от расстояния.

Все это указывает на важность теоретического нахождения межмолекулярных потенциалов. Знание аналитической зависимости, следуемой из теории, позволяет строить более реалистические модельные потенциалы.

Хотя основные концепции квантовомеханической теории межмолекулярных взаимодействий были сформулированы около пятидесяти лет назад, именно последние 15—20 лет являются временем бурного роста числа исследований, посвященных теории межмолекулярных взаимодействий. Развитие теории, с одной стороны, обязано общему развитию методов расчета электронных оболочек молекул в связи с использованием быстродействующих ЭВМ и применению более тонких и изощренных математических методов, с другой стороны, появлению более совершенных экспериментальных методик, позволяющих проверить предсказания теории.

Прежде чем переходить к описанию современных представлений о природе межмолекулярных сил, поучительно проследить эволюцию этих представлений. Познание законов межмолекулярного взаимодействия, как и всякое познание, не было поступательным процессом, на этом пути было много ошибок и заблуждений.

¹⁾ В последние годы в этом направлении наметился существенный прогресс, см. § 3 гл. V.

§ 2. Краткий исторический очерк эволюции представлений о межмолекулярных силах

Развитие представлений о природе межмолекулярных сил неразрывно связано с развитием учения об атоме. Представления об атомистическом строении материи возникли еще у древних философов. Согласно Демокриту (V в. до н. э.) и его полулегендарному соратнику Левкиппу, все тела состоят из мельчайших неделимых частиц (атомов), разделенных пустотой. Наличие пустоты является условием существования движения. Признаком всякого тела является непроницаемость. В отсутствие пустоты тела, сталкиваясь, мешали бы друг другу и движение не могло бы иметь место. Тела отличаются друг от друга формой атомов, порядком расположения и их взаимным поворотом.

Введение атомов потребовало обсуждения вопроса, каким образом атомы связываются в различные тела. Поскольку взаимодействие рассматривалось происходящим лишь при непосредственном контакте, вопрос этот решался на уровне простейших механических моделей: крючков, зубрин и других приспособлений. В поэме «О природе вещей» Лукреций Кар, излагая учение последователя Демокрита Эпикура (IV в. до н. э.), пишет [1]:

Что, наконец, представляется нам затверделым и плотным,
То состоять из начал крючковатых должно несомненно,
Сцепленных между собой наподобие веток сцепленных...
В этом разряде вещей, занимая в нем первое место,
Будут алмазы стоять, что ударов совсем не боятся...
Вещи другие, тела у которых текучи и жидки,
Будут скорей состоять из гладких и круглых частичек...

В средние века проблема атомного строения вещества не привлекала внимания ученых. Лишь с середины XVII в. возрождается интерес к учению древних атомистов. Происходит это очень постепенно. Так, Галилей, плодотворно работавший в области динамики движения тел, становился совершенно абстрактен при обсуждении их строения. Составляющие вещество частички он сводил к математическим точкам, разделенным пустотой. А прочность тела объяснял «отвращением к пустоте», т. е. сопротивлением маленьких пустот попыткам их увеличения.

Огромное влияние на развитие представлений о внутреннем строении вещества оказали идеи Декарта, изложенные в его трактате «О свете», законченном в 1633 г., но изданном после его смерти в 1664—1667 гг. У Декарта материя эквивалентна ее протяженности, а протяжение не может существовать без материи (чем не современные представления о пространстве и материи!): «Малейшая протяженная частица, способная существовать на свете, все же может быть разделена, ибо такова она по своей природе». Таким образом, в противоположность древним атомистам Декарт

считает, что материя потенциально делима до бесконечности. Эту же мысль развивал Лейбниц: «Нет последнего мельчайшего тела. . . частичка материи, как бы мала она ни была, есть целый мир, полный бесконечного множества творений, еще более мелких»¹⁾).

Материя, по Декарту, состоит из частиц, отличающихся формой и размерами и в свою очередь тоже дробимых. Твердые тела Декарт представляет состоящими из неподвижных, плотно соприкасающихся друг с другом частиц, жидкости — из частиц, движущихся по отношению друг к другу. Все движения сводятся исключительно к механическим перемещениям. У Декарта отсутствуют какие-либо «скрытые» силы взаимодействия.

Принципиальное отличие атомистических представлений Ньютона от представлений его предшественников состоит в том, что он не ограничился механическими взаимодействиями. «Части всех однородных твердых тел, — пишет Ньютон [2], — вполне прикасающихся друг к другу, сцепляются очень сильно вместе. Для объяснения этого некоторые изобрели атомы с крючками. . . Другие говорят нам, что частицы связаны согласованными движениями. . . Я бы скорее заключил из сцепления частиц, что они притягивают одна другую некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении. . .» Далее Ньютон обсуждает возможность притяжения с помощью сил тяготения, магнетизма и электричества, а также допускает, что «могут существовать и другие притяжения, простирающиеся на столь малые расстояния, которые до сих пор ускользают от наблюдения».

Однако в работах Ньютона, так же как и в работах его предшественников, конкретного вида зависимости сил от расстояния не задавалось. Впервые закон взаимодействия между частицами вещества вводится в работах хорватского ученого Р. Бошковича (1711—1787). Его капитальный труд так и называется: «Теория естествознания, сведенная к одному-единственному закону сил, существующих в природе» [3]. Согласно Бошковичу, все тела состоят из точечных материальных частиц. Между любой парой точечных частиц действует осциллирующая сила, неограниченно возрастающая при сближении частиц и переходящая в силу притяже-

¹⁾ Напомним, как выразил эту же мысль В. Брюсов уже в начале нашего века:

Быть может, эти электроны —
Миры, где пять материков,
Искусства, знанья, войны, троны
И память сорока веков!
Еще, быть может, каждый атом —
Вселенная, где сто планет;
Там всё, что здесь, в объеме сжатом,
Но также то, чего здесь нет.

ния Ньютона ($\sim 1/R^2$) на больших расстояниях (рис. В.1). К своему закону Бошкович пришел, по его словам, размышляя над механизмом удара. Рассматривая падение шара на наклонную плоскость, Бошкович указывает, что сила тяжести шара будет все более приближать шар к плоскости. Но с уменьшением расстояния между шаром и плоскостью возникнет сила отталкивания, перпендикулярная плоскости. Сложение ее с силой тяжести шара образует равнодействующую, параллельную плоскости.

Наличие сил отталкивания и притяжения и их чередование Бошкович считал необходимым для объяснения способности газов к расширению, адсорбции и сцеплению, а также для объяснения деформации пластичных тел. Закон взаимодействия Бошковича

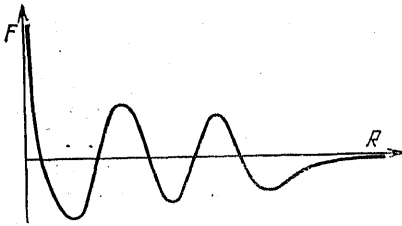


Рис. В.1. Универсальный потенциал Бошковича.

явился первым модельным потенциалом, привлеченным к объяснению физических свойств.

Примерно в это же время французский физик Клеро (1743) привлекает представление о силах, действующих между молекулами, для объяснения phenomena жидкости в капилляре. Исследования Клеро в этой области были впоследствии продолжены Лапласом (1805) и Гауссом (1830). Межмолекулярный потенциал $V(R)$ использовался в этих работах в самом общем функциональном виде. Гаусс показал, что для конечности появляющихся интегралов потенциал должен иметь асимптотический вид $1/R^n$ при $R \rightarrow \infty$, причем значение показателя степени n должно быть не ниже шести. Гауссу также принадлежит разработка метода суммирования парных потенциалов:

В серии своих классических работ по кинетической теории газов Максвелл (1868) принял аналитическую форму потенциала взаимодействия, отвечающую отталкиванию, а именно: $V(R) = A/R^4$. Он получил выражения для коэффициентов диффузии, теплоемкости и вязкости. В отношении вязкости в то время было известно, что она не зависит от плотности газа и пропорциональна абсолютной температуре. Первое свойство может быть получено при любом n , ранее оно было выведено, исходя из представления о молекулах как жестких сферах, не взаимодействующих друг с другом. Из второго свойства Максвелл сделал заключение, что $n = 4$. При этом Максвелл считал, что зависимость A/R^4 справедлива и на очень малых расстояниях.

Мы теперь знаем, что отталкивательная часть потенциала не описывается зависимостью A/R^4 . Как отмечают Маргенау и Кестнер [4], Максвелл впал здесь в логическую ошибку: из того, что не-

которая предпосылка приводит к правильному результату, сделан вывод, что предпосылка верна, без проверки, к каким следствиям приводят другие предпосылки. В данном случае пропорциональность вязкости температуре может быть получена из бесконечного количества различных потенциалов $V(R)$.

Хотя и ошибочная, но математически очень удобная зависимость позволила Максвеллу получить замкнутые выражения для различных кинетических характеристик газов, что сыграло большую роль в дальнейшем развитии кинетической теории.

Непосредственно за статьей Максвелла последовала работа Больцмана, вызванная сомнением Больцмана в простоте закона взаимодействия, предложенного Максвеллом. Больцман повторил расчеты, взяв ряд модельных взаимодействий с притяжением. Все зависимости привели к результатам, аналогичным результатам Максвелла и согласующимся с экспериментом. Больцман высказался в пользу сил притяжения, поскольку последние объясняют явление конденсации газов.

Силы притяжения, действующие между нейтральными атомами и молекулами на больших расстояниях, стали называть в дальнейшем *ван-дер-ваальсовыми* силами. Это связано не с конкретными исследованиями Ван-дер-Ваальсом природы межмолекулярных сил, а с его известным уравнением состояния (1873), учитывающим отклонения реального газа от идеального:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (2.1)$$

Входящая в это уравнение константа a учитывает притяжение между молекулами газа. Действительно, при постоянных V и T увеличение a уменьшает P . Притяжение молекул должно уменьшать давление на стенки сосуда. Необходимость введения поправки на притяжение для согласования уравнения состояния с экспериментальными данными свидетельствует о наличии сил притяжения между молекулами.

В последующих исследованиях использовались различные модельные потенциалы для объяснения физических свойств газов и жидкостей. Сюзерленд в серии работ (1886—1893) рассмотрел несколько аналитических форм закона притяжения между молекулами газа (в частности, $V(R) \sim -A/R^3$), подбирая значения параметров из эксперимента. Такой феноменологический подход характерен и для ряда последующих работ. Полуэмпирическая процедура нахождения параметров потенциала из эксперимента оказалась очень полезной и получила свое дальнейшее развитие уже в XX в., начиная с работ Леннарда-Джонса. Так, известный потенциал Леннарда-Джонса (1924)

$$V(R) = \lambda/R^n - \mu/R^m \quad (2.2)$$

в дальнейшем широко использовался при исследовании свойств газов и конденсированных тел.

Помимо феноменологических подходов, основанных на использовании модельных потенциалов, в конце XIX и начале XX вв. предпринимаются попытки объяснения физической природы межмолекулярных сил. В ряде работ молекулярные силы связываются с силами тяготения. Потенциал Ньютона дополняется экранирующим множителем

$$V(R) = -G \frac{m_1 m_2}{R} \exp\left(-\frac{R}{a}\right). \quad (2.3)$$

Однако малая величина гравитационных сил заставила исследователей отказаться от их привлечения. Появившиеся к этому времени свидетельства о наличии электрических зарядов в атомах и молекулах позволили предположить, что межмолекулярные взаимодействия имеют электромагнитную природу.

Впервые взаимодействие двух нейтральных молекул как взаимодействие постоянных электрических диполей рассмотрел Рейнганум [5]. Согласно формуле электростатики, энергия взаимодействия двух электрических диполей с моментами \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 , находящихся на расстоянии R друг от друга, зависит от взаимной ориентации диполей и равна

$$E_{dd} = \frac{1}{R^3} [R^2 (\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2) - 3 (\mathbf{d}_1 \mathbf{R}) (\mathbf{d}_2 \mathbf{R})]. \quad (2.4)$$

Если ввести сферические углы θ_1 , φ_1 , θ_2 , φ_2 , характеризующие направления диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 (с осью z вдоль линии, соединяющей центры), то формула (2.4) примет вид

$$E_{dd} = -\frac{d_1 d_2}{R^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]. \quad (2.5)$$

Энергия E_{dd} минимальна при ориентации диполей вдоль оси z ($\theta_1 = \theta_2 = 0$, $\varphi_1 = \varphi_2$):

$$(E_{dd})_{\min} = -2d_1 d_2 / R^3. \quad (2.6)$$

Рейнганум представил среду как совокупность параллельно расположенных диполей. Далее он рассмотрел свободно расположенные диполи, проведя статистическое усреднение по всем ориентациям. Усреднение при допущении равной вероятности ориентаций приводит к нулевой энергии взаимодействия, т. е.

$$\langle E_{dd} \rangle = 0, \quad (2.7)$$

где угловые скобки означают в данном случае усреднение по ориентациям. Однако вероятность ориентации диполей, отвечающая энергии E , определяется больцмановским множителем $\exp(-E/kT)$. Учитывая (2.7) и взяв E_{dd} в виде (2.5), для

$E_{dd} \ll kT$ получаем

$$\left\langle E_{dd} \exp\left(-\frac{E_{dd}}{kT}\right) \right\rangle \approx \langle E_{dd} \rangle - \frac{1}{kT} \langle E_{dd}^2 \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{d_1^2 d_2^2}{R^3}. \quad (2.8)$$

Таким образом, силы притяжения между диполями, полученные Рейнганумом, стремятся к нулю с ростом температуры. Эти силы получили название *ориентационных*.

Поскольку силы Ван-дер-Ваальса существуют и при высоких температурах, введение ориентационных сил не объяснило полностью природу межмолекулярных сил. К тому же для существования ориентационных сил требовалось, чтобы молекулы обладали постоянными дипольными моментами. Правда, в описываемый период предполагалось, что все молекулы обладают дипольными моментами. Это представление опиралось на исследования Дебая по теории диэлектрической проницаемости, согласно которой электрическое поле ориентирует молекулярные диполи. Свою теорию Дебай проверил на пяти жидкостях, которые случайно оказались полярными (алкоголи), и пришел к заключению, что все молекулы полярны.

В дальнейшем стало, однако, ясно, что простейшие гомоядерные молекулы H_2 , N_2 , O_2 не имеют дипольного момента. Для объяснения взаимодействия между ними опять же Дебай [6] сделал следующий важный шаг на пути к пониманию природы межмолекулярных сил. Он предположил, что заряды в молекуле не закреплены жестко, а могут двигаться, смещаясь под влиянием поля, производимого постоянным моментом другой молекулы.

Так как диполи оказались не универсальны, Дебай рассмотрел случай индуцирования дипольного электрического момента в одной молекуле постоянным квадрупольным моментом другой молекулы. Для этого он вычислил напряженность поля $E_A(R)$, создаваемого квадрупольным моментом Q_A молекулы A на расстоянии R от нее. Молекула B , характеризующаяся поляризуемостью α_B , будучи помещена в это поле, взаимодействует с молекулой A с энергией $E_{qa} = -E_A d_B = -\frac{1}{2} d_B E_A^2$. Учитывая, что аналогичное воздействие на молекулу A оказывает квадрупольный момент молекулы B , и проведя усреднение по всем равновероятным взаимным ориентациям, Дебай получил следующее не зависящее от температуры выражение для энергии взаимодействия:

$$\langle E_{qa} \rangle = -\alpha_A \cdot \frac{3}{2} \frac{Q_B^2}{R^8} - \alpha_B \cdot \frac{3}{2} \frac{Q_A^2}{R^8}, \quad (2.9)$$

где величины Q_A и Q_B определяются компонентами квадрупольных моментов молекул. Взаимодействие, индуцируемое дипольными моментами, было затем рассмотрено в работе Фалькенхагена [7],

оно оказалось $\sim 1/R^6$. Силы типа (2.9) получили название *индукционных сил Дебая — Фалькенхагена*.

Дебай, рассмотрев индукционные взаимодействия молекул с большими квадрупольными моментами, не рассмотрел прямого электростатического взаимодействия квадрупольных моментов молекул. Это было сделано Кеезомом [8], который обобщил расчеты Рейнганума, рассмотрев помимо диполь-дипольного также диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия. Как и в случае E_{dd} , $\langle E_{dq} \rangle = \langle E_{qq} \rangle = 0$, но больцмановский фактор благоприятствует состояниям с притяжением. Ориентационные силы иногда называют *силами Кеезома*, хотя правильное их было бы называть *силами Рейнганума — Кеезома*.

Итак, классическая физика оказалась в состоянии объяснить, по крайней мере качественно, два типа взаимодействий: взаимодействия между молекулами, обладающими постоянными мультипольными моментами, и взаимодействия между постоянным и наведенным моментами в молекулах. Это удалось сделать путем введения ориентационных сил, падающих с ростом температуры, и индукционных сил, практически не зависящих от температуры. Для полярных молекул, например H_2O , эти силы вносят значительный вклад в межмолекулярное взаимодействие, однако для других молекул, например HCl , они объясняют только небольшую часть взаимодействия. Но особенно в большом затруднении оказалась классическая теория при объяснении сил взаимодействия между атомами благородных газов. Их электронная оболочка сферически симметрична. Это значит, что такие атомы не имеют ни дипольного, ни любого другого мультипольного момента. Между тем силы взаимодействия между ними такого же порядка, что и силы взаимодействия между полярными молекулами. Неясным оставался аналитический вид закона отталкивания на близких расстояниях.

Последовательная теория межмолекулярных сил, правильно описывающая их поведение как на близких, так и на далеких расстояниях, смогла быть построена только после создания квантовой механики, основные идеи которой были сформулированы в период 1925—1927 гг. (Гайзенберг, Шредингер, Бор, Борн, Дирак, Паули). Уже в 1927 г. Гайтлером и Лондоном [9] был проведен квантовомеханический расчет потенциальной кривой для простейшей системы — двух атомов водорода. Расчет Гайтлера — Лондона заложил основы квантовой теории валентности. Из полученных ими результатов следовало, что отталкивательный характер потенциальной кривой на близких расстояниях определяется антисимметричностью волновой функции относительно перестановок электронов, приводящей к появлению специфического *обменного взаимодействия*, при этом силы отталкивания экспоненциально спадают с расстоянием. В этом же году Уонгом [10] было впервые рассмотрено квантовомеханическое притяжение, возникающее

между двумя атомами водорода на больших расстояниях, и показано, что оно пропорционально $1/R^8$. Эти силы получили название *дисперсионных*. Общая теория дисперсионных сил была построена в 1930 г. в основополагающих работах Лондона [11, 12]. Теория дисперсионных сил разрешила проблему происхождения притяжения между атомами благородных газов. Ведущий член в дисперсионных взаимодействиях для всех систем спадает с расстоянием как $1/R^6$, дисперсионные силы часто называют *силами Лондона*.

В 1948 г. в связи с задачами, поставленными теорией коагуляции коллоидных растворов, голландские физики-теоретики Казимир и Польдер [13] учли эффект запаздывания взаимодействия при больших расстояниях между коллоидными частицами. Оказалось, что в этом случае вместо зависимости $1/R^6$ имеет место несколько более быстрое убывание с расстоянием: $1/R^7$ (*взаимодействие Казимира — Польдера*). Работа Онзагера [14] позволила понять механизм воздействия полярного окружения на молекулу в растворе. Наконец, сравнительно недавно, в 1955 г., Лифшицем [15] была создана общая теория ван-дер-ваальсовых сил притяжения между макроскопическими телами. На этом целесообразно завершить краткий перечень достижений квантовой теории межмолекулярных взаимодействий, ее подробное изложение составляет содержание последующих глав данной книги.

Г л а в а I

СОВРЕМЕННЫЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ (КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА)

Некоторые думают, что между молекулами находится воздух.

А. С. Компанеец

§ 1. Концепция межмолекулярных потенциалов и классификация типов взаимодействий

Как мы уже обсуждали выше, классической физике удалось объяснить только два типа межмолекулярных взаимодействий: прямое электростатическое взаимодействие между молекулами, обладающими постоянными мультипольными моментами (ориентационные силы), и взаимодействие между постоянным моментом одной молекулы и наведенным им моментом в другой молекуле (индукционные силы). Однако классическая физика оказалась не в состоянии объяснить силы притяжения между нейтральными системами, не обладающими электрическими моментами (например, силы притяжения, возникающие на больших расстояниях между атомами благородных газов). Открытым оставался вопрос о характере сил отталкивания на близких расстояниях.

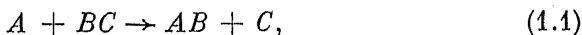
Последовательную теорию межмолекулярных взаимодействий удалось построить только на основе квантовомеханических представлений. В силу квантового характера движения электронов и ядер решение задачи нахождения межмолекулярных взаимодействий сводится, строго говоря, к решению уравнения Шредингера для системы взаимодействующих молекул. Такая задача может быть решена только приближенно. Существенное упрощение и наглядность достигаются здесь вследствие возможности разделения электронного и ядерного движений и введения понятия адиабатических потенциалов. Подобный подход, называемый *адиабатическим приближением*, основывается на большой разнице в мас-

сах электронов и ядер, что позволяет рассматривать движение электронов при покоящихся ядрах. В уравнении Шредингера пренебрегают оператором кинетической энергии ядер, а координаты ядер фиксируют как параметры. Приближенное решение уравнения Шредингера для движения электронов при неподвижных ядрах (см. § 1 Приложения II) позволяет найти зависимость энергии системы от расстояний между ядрами. Найденная энергия служит потенциальной энергией для движения ядер, ее принято называть *адиабатическим потенциалом*. Знания этого потенциала достаточно для исследования поведения системы взаимодействующих молекул.

В простейшем случае двух атомов *A* и *B* адиабатический потенциал представляет собой потенциальную кривую $V(R_{AB})$, где R_{AB} — расстояние между атомами. На рис. 1.1 изображена потенциальная кривая для системы из двух атомов He, рассчитанная методом многоконfigurационного самосогласованного поля в работе [1]. При $R_m = 5,6 a_0$ (a_0 — радиус Бора) кривая имеет минимум глубиной $3,307 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., соответствующий температуре $T = 10,44$ К.

Потенциал для взаимодействия двух молекул также может быть представлен потенциальной кривой от одной переменной, $V(R)$, если усреднить взаимодействие по ориентациям молекул в пространстве и откладывать по оси абсцисс расстояние R между центрами масс молекул. Потенциал $V(R)$ принято называть *потенциалом межмолекулярного взаимодействия* или, короче, *межмолекулярным потенциалом*. Если взаимодействующие молекулы фиксированы в пространстве, то в межмолекулярный потенциал $V(R, \Omega)$ входит зависимость от совокупности углов Эйлера Ω , характеризующих взаимное расположение молекул. Величина взаимодействия зависит также от электронного состояния взаимодействующих молекул. Поэтому для каждой пары молекул имеем семейство межмолекулярных потенциалов $V_n(R, \Omega)$, где индекс n характеризует квантовое состояние системы.

В случае трех атомов, участвующих, например, в реакции замещения



адиабатический потенциал представляет собой потенциальную поверхность, зависящую от трех расстояний: $V_{2n}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$.

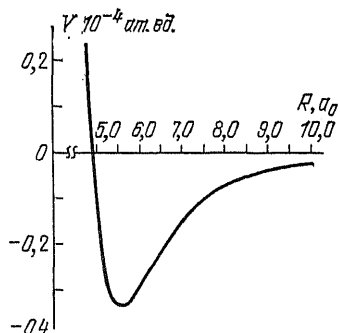


Рис. 1.1. Потенциальная кривая взаимодействия двух атомов He [1].

Фиксируя два расстояния, получаем потенциальную кривую, являющуюся сечением этой поверхности. Если атом A находится далеко от атомов B и C , так что можно положить $R_{AB} = R_{AC} = \infty$, то $V(\infty, R_{BC}, \infty)$ совпадает с потенциальной кривой изолированной молекулы $V(R_{BC})$. В зависимости от квантовых состояний атомов, участвующих в реакции (1.1), получаем семейства потенциальных поверхностей.

Условия разделения электронного и ядерного движений, лежащие в основе адиабатического приближения, становятся некорректными при сближении электронных термов и полностью нарушаются для вырожденных электронных состояний системы. Последнее обстоятельство существенно для возбужденных электронных состояний, так как случаи вырождения здесь очень часты. Кроме того, адиабатическое приближение может нарушаться в высокоэнергетических столкновениях, когда оператором кинетической энергии ядер уже нельзя пренебречь. При больших скоростях атомов электроны могут не успевать адиабатически приспособляться к мгновенной ядерной конфигурации. Критерием применимости адиабатического приближения является большая величина так называемого параметра Мессе ξ_{mn} [2, 3]:

$$\xi_{mn} = \omega_{mn} a / v, \quad (1.2)$$

где ω_{mn} — частота электронного перехода между термами системы, v — скорость движения атомов, a — расстояние, на котором существенно меняется адиабатическая электронная волновая функция. Величину a определяют как характерный размер, при смещении на который заметно меняется величина матричного элемента $(\partial/\partial t)_{mn}$; оператор $\partial/\partial t$ является квазиклассическим аналогом оператора неадиабатичности¹⁾. Смысл критерия Мессе сводится к требованию, чтобы время столкновения ($\sim a/v$) было много больше времени перехода ($\sim \omega_{mn}^{-1}$) между адиабатическими термами взаимодействующей системы. При нарушении равенства (1.2) имеет место большая вероятность неадиабатических переходов, т. е. смешение адиабатических термов системы.

В 60-е годы в литературе обсуждалось большое расхождение между отталкивательной частью потенциала для атомов He в области $R \approx 0,5 \text{ \AA}$, полученной в экспериментах Амдура с сотрудниками [5] по столкновениям в высокоэнергетических пучках атомов He, и теоретической адиабатической кривой. Расхождение достигало около 9 эВ. Учет конфигурационного взаимодействия в достаточно прецизионном расчете Филипсона [6] дал понижение теоретической кривой всего на $2 \div 3$ эВ. Были предприняты

¹⁾ Обычно a порядка размеров атома, т. е. $\sim 10^{-8}$ см. Но в случае лобовых соударений в качестве a выступает прицельный параметр столкновения, который может быть значительно меньше поперечника атома [4].

попытки объяснить расхождение нарушением адиабатичности (энергия атомов He в пучке достигала ~ 1000 эВ). Однако учет неадиабатичности [7] привел к незначительному понижению теоретических кривых вследствие ряда компенсирующих факторов. Виповным в расхождении оказался эксперимент. Амдур в результате критического пересмотра всех деталей эксперимента [8] получил хорошее согласие новой экспериментальной кривой с расчетной кривой Филипсона. Таким образом, имеющийся экспериментальный материал по молекулярным пучкам в области энергий до нескольких килоэлектронвольт вполне описывается в рамках адиабатического подхода. Хотя, конечно, при очень больших энергиях столкновений адиабатическое приближение должно нарушаться.

На рис. 1.2 изображен типичный вид межмолекулярного потенциала и приведена классификация взаимодействий в различных областях межмолекулярных расстояний. На рисунке выделены

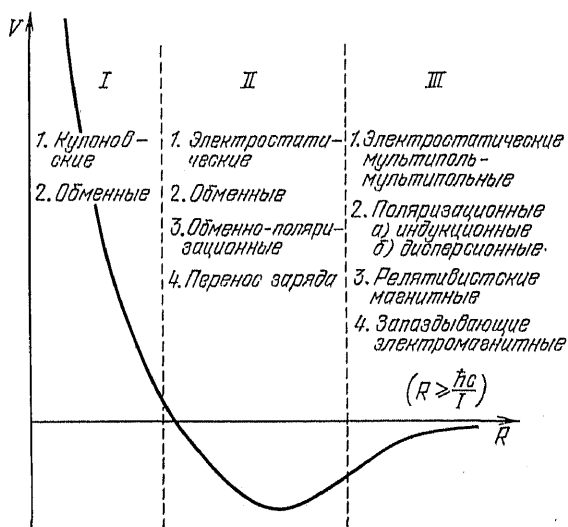


Рис. 1.2. Классификация межмолекулярных взаимодействий.

три области межмолекулярных расстояний: *I* — область близких расстояний, на которых потенциал имеет отталкивательный характер, а электронный обмен в связи с перекрыванием электронных оболочек молекул весьма существен; *II* — область промежуточных расстояний с ван-дер-ваальсовым минимумом, положение которого определяется балансом сил отталкивания и притяжения; *III* — область далеких расстояний, где обменом электронов мож-

но пренебречь, а межмолекулярные силы имеют характер притяжения. Здесь же можно выделить и сверхдалекие расстояния, на которых надо учитывать запаздывание взаимодействия.

Для каждой области расстояний характерны свои расчетные приближения, позволяющие выделить различные типы взаимодействий и оценить их вклад в межмолекулярный потенциал. В области III, где межмолекулярные взаимодействия малы, а обмен электронов пренебрежим, справедлива стандартная теория возмущений Релея — Шредингера. Первый порядок теории возмущений дает энергию *прямого электростатического взаимодействия* систем молекулярных зарядов. Последующие порядки теории возмущений дают *поляризационную* энергию, появляющуюся вследствие поляризации одной молекулой электронного облака другой. Во втором порядке теории возмущений поляризационная энергия может быть подразделена на *индукционную* и *дисперсионную*. В более высоких порядках такое деление уже не может быть проведено.

В связи с малой величиной *магнитные взаимодействия* проявляются лишь в тех системах, где электростатические взаимодействия более быстро спадают с расстоянием, чем магнитные. Так, для неполярных молекул с не равным нулю полным электронным спином магнитные спин-спиновые взаимодействия пропорциональны α^2/R^3 (α — постоянная тонкой структуры) и становятся существенными на больших расстояниях, поскольку электростатические взаимодействия спадают с расстоянием более быстро (электростатические квадруполь-квадрупольные пропорциональны $1/R^5$, дисперсионные — $1/R^6$).

На расстояниях, при которых время распространения взаимодействия R/c становится одного порядка со средним временем электронных переходов, пропорциональным \hbar/I (I — потенциал ионизации), т. е. при $R \sim \hbar c/I$, необходимо учитывать эффект запаздывания. Обычно этот эффект начинает проявляться при $R \geq 400a_0$.

Учет эффектов запаздывания взаимодействия существует в теории коагуляции коллоидных растворов при рассмотрении взаимодействия макроскопических тел. Вместо закона Лондона для дисперсионных взаимодействий ($\sim 1/R^6$) учет запаздывания приводит к более быстрому убыванию взаимодействия с расстоянием ($\sim 1/R^7$ — закон Казимира — Польдера).

При расстояниях $R \lesssim 15a_0$ необходимо принимать во внимание эффекты обмена электронов, являющиеся следствием антисимметричности многоэлектронной волновой функции. Члены в выражении для энергии, появляющиеся вследствие антисимметризации, принято называть *обменной энергией*. В области промежуточных расстояний (область II) энергия межмолекулярного взаимодействия все еще может рассматриваться как малое возмущение;

однако в связи с необходимостью учета обменных эффектов стандартная теория возмущений Релея — Шредингера нуждается в существенной модификации (см. гл. III). В первом порядке теории возмущений обменная энергия может быть отделена от электростатической энергии. В высших порядках теории возмущений выделить аналитически чисто обменную энергию уже нельзя. Члены, связанные с обменом, называют в этом случае *обменно-поляризационной энергией*. Помимо обменных взаимодействий в области промежуточных расстояний появляются также взаимодействия, связанные с *переносом заряда* от одной молекулы к другой.

Учет в расчете состояний с переносом электронов может приводить к стабилизации комплекса. Реальный перенос электронов при взаимодействии нейтральных молекул имеет место лишь в тех случаях, когда потенциальные кривые, отвечающие на бесконечности нейтральным молекулам A и B и ионам A^+ , B^- , в определенной области расстояний близко подходят друг к другу.

При сближении молекул на расстояния $R \lesssim 4a_0$ (область I) они теряют свою индивидуальность. Взаимодействующая система должна рассматриваться как единая квазимолекула, и для ее расчета применят те же методы, что и в случае изолированных молекул. Пренебрежение в расчете всеми членами, содержащими обменную электронную плотность, дает энергию кулоновского взаимодействия. Обменная энергия определится тогда как разность полной энергии взаимодействия и кулоновской.

Приведенная классификация межмолекулярных взаимодействий в значительной степени условна, поскольку она основывается на рассмотрении с помощью приближенных методов расчета.

Может возникнуть вопрос: имеет ли подобная классификация физический смысл? Ведь природа не знает о наших расчетных методах; реальные потенциальные кривые содержат вклады от всех типов взаимодействий.

К счастью, ответ на этот вопрос положителен. Представление энергии взаимодействия в виде суммы различных членов позволяет выделить члены, дающие наибольший вклад в данной области расстояний. При этом каждый из членов (мультипольные электростатические взаимодействия, дисперсионные и т. д.) обладает вполне конкретным физическим смыслом. Последнее позволяет связать его с определенными физическими характеристиками молекул (поляризуемостью, дипольным и квадрупольным моментами и т. п.). Это позволяет проводить качественную оценку величины межмолекулярного взаимодействия для различных классов молекул, не прибегая к сложным количественным расчетам.

В следующем параграфе мы подробно рассмотрим каждый из выделенных выше типов взаимодействий.

§ 2. Характеристика различных типов межмолекулярных взаимодействий

2.1. Прямые электростатические взаимодействия.

Общее выражение. Гамильтониан системы двух взаимодействующих молекул после выделения движения центра масс (см. § 1 Приложения II) всегда может быть представлен в виде суммы гамильтонианов изолированных молекул $H_0 = H_A + H_B$ и оператора их электростатического взаимодействия V^1):

$$H = H_0 + V, \quad (2.1)$$

$$V = - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (2.2)$$

где индексы a, b нумеруют ядра, индексы i, j — электроны молекул A и B соответственно, единицы атомные ($e = m = \hbar = 1$).

На далеких расстояниях оператор V можно рассматривать как малое возмущение. Если пренебречь обменом электронами, то волновые функции нулевого приближения являются простыми произведениями волновых функций изолированных молекул:

$$H_0 \psi_n^A \psi_m^B = (E_n^A + E_m^B) \psi_n^A \psi_m^B = E_{nm}^{(0)} \psi_n^A \psi_m^B, \quad (2.3)$$

n, m — совокупности квантовых чисел, характеризующих состояния изолированных молекул.

Энергия прямого электростатического взаимодействия определяется первым приближением теории возмущений и равна среднему значению оператора возмущения на функциях нулевого приближения:

$$E_{el}^{(1)} = \langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_n^A \psi_m^B \rangle. \quad (2.4)$$

Ее можно выразить через плотности электронов. Для этого введем функции распределения электронной плотности в молекулах A и B :

$$\rho_{nm}^A(i) = N_A \int |\psi_n^A(1 \dots i \dots N_A)|^2 dV^{(i)},$$

$$\rho_{mm}^B(j) = N_B \int |\psi_m^B(1 \dots j \dots N_B)|^2 dV^{(j)}, \quad (2.5)$$

где $dV^{(i)}$ — элемент объема конфигурационного пространства всех электронов молекулы A , кроме i -го. Интегрирование в (2.5) включает суммирование по всем спиновым переменным. Множи-

¹) Поскольку в книге везде будет использоваться адиабатическое приближение, мы будем гамильтониан H_e (приближение замороженных ядер, см. (II.1.4), (II.1.5) Приложения II) писать без индекса.

тели перед интегралами обеспечивают сохранение электрического заряда, так как интеграл от ρ_{nm}^A по конфигурационному пространству оставшегося i -го электрона равен числу электронов в молекуле A .

Если подставить выражение (2.2) в (2.4) и учесть определение электронной плотности (2.5), то получим выражение классической электростатики для энергии взаимодействия двух систем зарядов, состоящих из точечных зарядов ядер и пространственно распределенных зарядов электронов:

$$E_{el}^{(1)} = - \sum_a Z_a \int \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{aj}} dV_j - \sum_b Z_b \int \rho_{nn}^A(i) \frac{1}{r_{bi}} dV_i + \\ + \int \rho_{nn}^A(i) \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dV_i dV_j + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (2.6)$$

Члены в (2.6) имеют очевидный физический смысл. Первые два члена — это энергии притяжения ядер одной молекулы электронным облаком другой. Третий и четвертый члены — энергии отталкивания электронных облаков и зарядов ядер соответственно.

На больших расстояниях между молекулами зарядовые облака практически не перекрываются и энергия электростатического взаимодействия может быть с хорошей точностью представлена в виде суммы нескольких первых членов разложения $E_{el}^{(1)}$ в ряд по степеням $1/R$. Такое разложение основано на введении мультипольных моментов распределения зарядов. Остановимся на этом несколько подробнее.

Мультипольные моменты. Как хорошо известно из электростатики [9, 10], потенциал поля, создаваемого системой зарядов на расстояниях, больших по сравнению с размерами системы, может быть представлен в виде ряда по мультипольным моментам. Приведем первые три члена такого разложения в декартовых координатах в точке, характеризуемой радиус-вектором \mathbf{R} (для наглядности вводимых понятий перейдем от атомных единиц к единицам СГСЭ):

$$\varphi(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \frac{q}{R} + \frac{d\mathbf{R}}{R^3} + \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha\beta} \frac{X_\alpha X_\beta}{R^5} + \dots \quad (2.7)$$

Выражение (2.7) является рядом Тейлора по степеням r_i/R , подробный вывод см. в [10], § 16; X_α — декартовы компоненты радиус-вектора \mathbf{R} ($\alpha = 1, 2, 3$). Начало координат помещается в некоторой точке внутри системы зарядов; q — суммарный заряд системы; d — вектор дипольного момента системы; $Q_{\alpha\beta}$ — тензор квадрату-

польного момента ¹⁾:

$$q = \sum_i e_i, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{d} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad (2.9)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3x_{i\alpha}x_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}r_i^2); \quad (2.10)$$

$x_{i\alpha}$ — декартовы компоненты вектора \mathbf{r}_i . Величины d_α и $Q_{\alpha\beta}$ зависят от расположения зарядов и не зависят от точки определения потенциала.

Первый член в (2.7) отвечает приближению, когда весь заряд считается стянутым в начало координат, т. е. система зарядов заменена одним суммарным точечным зарядом. Второй член определяется дипольным моментом системы и убывает как $1/R^2$. Он пропорционален косинусу угла между \mathbf{d} и \mathbf{R} , т. е. потенциал максимален в направлении вектора дипольного момента. Если система зарядов нейтральна, то член с дипольным моментом является

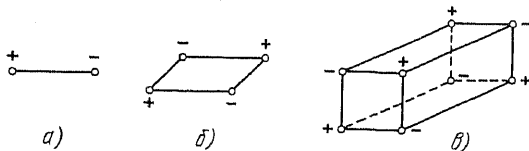


Рис. I.3. Системы зарядов, обладающие дипольным (а), квадрупольным (б) и октупольным (в) моментами.

определяющим. Этот случай весьма распространен, так как атомы и молекулы нейтральны.

Простейшей моделью нейтральной системы, обладающей дипольным моментом, является система из двух равных и противоположных по знаку зарядов (рис. I.3, а). Ее дипольный момент равен

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r}_+ + e\mathbf{r}_- = e\Delta\mathbf{r}, \quad (2.9a)$$

где $\Delta\mathbf{r}$ — вектор, равный расстоянию между зарядами и направленный от отрицательного заряда к положительному. Так же, естественно, направлен и дипольный момент. Дипольный момент (2.9a) не зависит от выбора начала системы координат. Легко показать, что это свойство имеет место для любой нейтральной системы.

¹⁾ В разных руководствах определения квадрупольного момента отличаются на постоянный множитель. Мы приняли определение Букингема [11]. В книгах Ландау и Лифшица [9], Смирнова [12] за тензор квадрупольного момента принята величина в два раза большая, чем (2.10), в книге Компанейца [10] — в три раза меньшая.

Радиус-векторы i -го заряда в двух системах координат, начала которых смещены на вектор \mathbf{a} , связаны соотношением $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}$. Дипольный момент в штрихованной системе координат равен

$$\mathbf{d}' = \sum_i e_i \mathbf{r}'_i = \sum_i e_i \mathbf{r}_i + \mathbf{a} \sum_i e_i.$$

Следовательно, в случае нейтральной системы $\mathbf{d}' = \mathbf{d}$. Если система заряжена, то всегда можно так выбрать начало координат, чтобы дипольный момент системы обратился в нуль. Для этого надо выбрать

$$\mathbf{a} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i / \sum_i e_i. \quad (2.11)$$

Вектор \mathbf{a} определяет положение центра зарядов, аналогично центру инерции для системы масс.

Таким образом, в нейтральных системах дипольный момент является характеристикой распределения заряда. Молекулы, обладающие не равным нулю дипольным моментом, называют *полярными*. Наиболее полные таблицы дипольных моментов для различных классов полярных молекулярных соединений приведены в справочнике [13].

Если дипольный момент нейтральной системы равен нулю, то потенциал определяется квадрупольным членом разложения (2.7). Простейшую систему зарядов с квадрупольным моментом можно осуществить, расположив равные по величине и попарно противоположные по знаку заряды через один по вершинам параллелограмма, т. е. сдвинув в плоскости два равных по величине и противоположных по направлению диполя (рис. 1.3, б).

Квадрупольный момент, согласно определению (2.10), является симметричным тензором, поэтому из его девяти компонент независимы только шесть. Из определения $Q_{\alpha\beta}$ также следует, что сумма его диагональных компонент равна нулю:

$$\sum_{\alpha=1}^3 Q_{\alpha\alpha} = 0. \quad (2.12)$$

Доказательство соотношения (2.12) вытекает из равенств $\sum_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha} = 3$, $\sum_{\alpha} x_{i\alpha}^2 = r_i^2$. Поэтому тензор квадрупольного момента имеет всего пять независимых компонент.

Соответствующим выбором системы координат тензор $Q_{\alpha\beta}$ может быть приведен к главным осям, т. е. не равными нулю будут лишь диагональные компоненты $Q_{\alpha\alpha}$, или, как их называют, главные значения. В силу условия (2.12) только два из трех главных значений будут независимыми. Для случая аксиальной симметрии вдоль оси z положение двух других главных осей тензора

Таблица I.1. Значения квадрупольных моментов (в ед. 10^{-26} СГСЭ) некоторых неполярных молекул [12]

Молекула	H_2	N_2	O_2	CO	NO	CO_2	N_2O	С.П.
Q	0,6	1,6	1,0	2,1	2,0	4,1	4,2	3,2

в плоскости xu произвольно. Поскольку вследствие симметрии $Q_{xx} = Q_{yy}$, то из (2.12) следует

$$Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}, \quad (2.13)$$

т. е. независима только одна компонента. В качестве этой компоненты обычно принимают Q_{zz} , ее обозначают Q и называют *квадрупольным моментом*. Примером систем с аксиальной симметрией, характеризующихся квадрупольным моментом, служат все линейные неполярные молекулы. В табл. I.1, взятой из [12], приведены значения квадрупольных моментов ряда неполярных молекул, являющиеся усреднением результатов различных измерений.

Квадрупольный момент не зависит от выбора начала координат, если равны нулю как полный заряд, так и дипольный момент системы, как это и имеет место в случае неполярных молекул. Если дипольный момент системы не равен нулю, то всегда может быть выбрана точка начала координат, называемая *центром диполя*, при которой квадрупольный момент системы обращается в нуль. Следовательно, для полярных молекул величина квадрупольного момента не может служить характеристикой молекулы.

Потенциал квадруполя с компонентами (2.13) легко вычисляется непосредственным суммированием в (2.7) и равен

$$\varphi_Q = \frac{Q}{2R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{Q}{R^3} P_2(\cos \theta), \quad (2.14)$$

где θ — угол между направлением аксиальной симметрии квадрупольного распределения заряда и радиус-вектором \mathbf{R} , $P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра.

Величина квадрупольного момента Q характеризует отклонение распределения заряда от сферического. Действительно, согласно определению (2.10)

$$Q \equiv Q_{zz} = \frac{1}{2} \sum_i e_i (3z_i^2 - r_i^2). \quad (2.15)$$

Для сферического распределения зарядов $\sum_i e_i z_i^2 = \sum_i e_i x_i^2 = \sum_i e_i y_i^2 = \frac{1}{3} \sum_i e_i r_i^2$, т. е. $Q = Q_{zz} = Q_{xx} = Q_{yy} = 0$. Положительный знак Q указывает на то, что $\sum_i e_i z_i^2 > \frac{1}{3} \sum_i e_i r_i^2$, т. е. на вытя-

нутое вдоль оси z распределение заряда, отрицательный знак Q указывает на сплющенное распределение.

Однако выполнение равенства $Q_{zz} = Q_{xx} = Q_{yy} = 0$ не является достаточным условием наличия сферической симметрии распределения зарядов, так как система может обладать моментами более высокого порядка, например октупольным (2^3 -польный момент). Распределение заряда, обладающее октупольным моментом, изображено на рис. 1.3, в. Потенциал поля, создаваемый таким распределением заряда, пропорционален $1/R^4$.

С ростом l запись 2^l -польного момента в виде симметричного тензора ранга l становится неудобной в связи с трудностью выделения независимых компонент. Оказалось, что 2^l -польные моменты относятся к классу неприводимых сферических тензоров с $2l + 1$ независимыми компонентами и выражаются через сферические функции. Выражение для сферических 2^l -польных моментов приведено в § 1 гл. II (см. (1.25)).

В случае электрически нейтральных систем разложение (2.7) начинается с члена, соответствующего первому не равному нулю 2^l -польному моменту, и только этот момент не зависит от выбора начала координат. Методы теории групп позволяют определить, какой мультипольный момент не равен нулю, исходя из типа точечной симметрии молекулы. В табл. 1.2 приведены значения l у первого не равного нулю 2^l -польного момента в основном

Таблица 1.2. Значения l у первого не равного нулю $2l$ -польного момента в основном состоянии молекул различной точечной симметрии

Точечная группа	C_n	C_{nv}	C_s	$C_{nh}, n > 1$	S_n	D_n	D_{nd}	D_{nh}	T_d	O_h	K_h
l	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	нет

состоянии молекулы в зависимости от типа точечной симметрии. Как следует из таблицы, для того чтобы молекула в основном состоянии не обладала дипольным моментом, достаточно, чтобы она имела более одной оси симметрии, либо зеркально-поворотную ось, либо центр симметрии. К числу таких молекул относятся все гомоядерные двухатомные молекулы, этилен, бензол и ряд других молекул; первым не равным нулю моментом у них является квадрупольный. Для основного состояния молекул с кубической симметрией первым не равным нулю моментом является октупольный (молекулы CH_4 , SF_6 и т. п.). Наконец, для систем со сферической симметрией (атомы в s -состоянии) все мультипольные моменты равны нулю.

Мультиполь-мультипольные взаимодействия. Энергию электростатического взаимодействия двух систем можно рассматривать

как потенциальную энергию одной системы зарядов во внешнем поле, создаваемом второй системой:

$$V_{AB} = \sum_{i \in A} e_i \varphi_B(\mathbf{r}_i), \quad (2.16)$$

где $\varphi_B(\mathbf{r}_i)$ — потенциал, создаваемый зарядами системы B в точках расположения зарядов системы A . Если системы находятся далеко друг от друга, то потенциал поля $\varphi_B(\mathbf{r}_i)$ слабо изменяется на протяжении пространства, занятого системой A . В этом случае его удобно разложить в ряд Тейлора по степеням \mathbf{r}_i , выбрав точку разложения 0 внутри системы зарядов A :

$$\varphi_B(\mathbf{r}_i) = \varphi_B(0) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 x_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 x_{i\alpha} x_{i\beta} + \dots \quad (2.17)$$

Подставим (2.17) в (2.16), предварительно вычтя из φ_B равную нулю величину

$$\frac{r_i^2}{6} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \delta_{\alpha\beta} \equiv \frac{r_i^2}{6} \sum_{\alpha} \frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha}^2} = 0$$

(потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta\varphi = 0$):

$$\begin{aligned} V_{AB} &= \varphi_B(0) \sum_{i \in A} e_i + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial x_{\alpha}} \right)_0 \sum_{i \in A} e_i x_{i\alpha} + \\ &+ \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 \cdot \frac{1}{2} \sum_{i \in A} e_i (x_{i\alpha} x_{i\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} r_i^2) + \dots = \\ &= \varphi_B(0) q_A + \mathbf{d}_A \nabla \varphi_B(0) + \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha\beta}^A \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_0 + \dots, \quad (2.18) \end{aligned}$$

где мы выделили мультипольные моменты системы A .

Далее надо в (2.18) подставить мультипольное разложение потенциала φ_B (2.7). Тогда первый член в (2.18) даст монополь-мультипольные взаимодействия, второй — диполь-мультипольные и т. д. Зависимость от расстояния для каждого мультиполь-мультипольного члена определяется соответствующей производной от ряда (2.7). Эту зависимость удобно находить по табл. I.3. В общем виде разложение V_{AB} по мультипольным моментам получено ниже, в § 1 гл. II.

Для полярных молекул первым членом в энергии (2.18) будет $\mathbf{d}_A \nabla (\mathbf{d}_B \mathbf{R} / R^3)$. Действие оператора ∇ приводит его к выражению (2.4) из Введения. Подставляя это выражение в качестве оператора в матричный элемент (2.4) этой главы, получаем квантовый аналог классического выражения для энергии диполь-дипольного

Таблица 1.3. Зависимость мультиполь-мультипольных взаимодействий от расстояния

	Монополь	Диполь	Квадруполь	Октуполь	Гексадекуполь
Монополь	$1/R$	$1/R^2$	$1/R^3$	$1/R^4$	$1/R^5$
Диполь	$1/R^2$	$1/R^3$	$1/R^4$	$1/R^5$	$1/R^6$
Квадруполь	$1/R^3$	$1/R^4$	$1/R^5$	$1/R^6$	$1/R^7$
Октуполь	$1/R^4$	$1/R^5$	$1/R^6$	$1/R^7$	$1/R^8$
Гексадекуполь	$1/R^5$	$1/R^6$	$1/R^7$	$1/R^8$	$1/R^9$

взаимодействия:

$$E_{dd}^{(1)} = \frac{d_{nn}^A d_{mm}^B}{R^3} - \frac{3 (d_{nn}^A R) (d_{mm}^B R)}{R^6}, \quad (2.19)$$

где d_{nn}^A — среднее значение дипольного момента молекулы A в n -м квантовом состоянии:

$$d_{nn}^A = \langle \psi_n^A | d | \psi_n^A \rangle. \quad (2.20)$$

Согласно табл. 1.2, за исключением молекул с точечной симметрией C_s , C_n и C_{nv} , среднее значение дипольного момента в основном состоянии симметричных молекул равно нулю. В возбужденных состояниях таких молекул средний дипольный момент может уже не равняться нулю.

Электростатическое взаимодействие гомоядерных двухатомных молекул определяется квадруполь-квадрупольным членом, пропорциональным $1/R^5$. При взаимодействии тетраэдрических молекул, например молекул метана, первый член в энергии взаимодействия — октуполь-октупольный ($\sim 1/R^7$). Гексадекупольный момент также не всегда является экзотикой. Так, у молекулы этилена (симметрия D_{2h}) нулю равен не только дипольный, но и октупольный момент, в результате вторым членом мультиполь-мультипольного разложения энергии взаимодействия димера этилена является квадруполь-гексадекупольный момент ($\sim 1/R^7$) (см. табл. III.12). Явный вид различных мультиполь-мультипольных членов приведен в работах Букингема [11, 14].

Исследование влияния выбора начала координат на мультипольное разложение энергии взаимодействия проведено недавно Амосом и Криспином [15] на примере взаимодействия протона с молекулой LiH. Энергия взаимодействия в данном простом случае определяется как произведение заряда протона e на разложении (2.7) потенциала молекулы LiH. Поскольку молекула LiH полярна, разложение (2.7) начинается со второго члена. Выражение для потенциала квадрупольной линейной молекулы было приве-

дено выше (см. (2.14)), потенциал октуполя см. в [11]. В результате имеем

$$E_{el}^{(1)}(\mathbf{R}) = e\{d_0 \cos \theta / R^2 + Q_0 ({}^3/2 \cos^2 \theta - {}^1/2) / R^3 + \\ + \Omega_0 ({}^5/2 \cos^3 \theta - {}^3/2 \cos \theta) / R^4 + \dots\}, \quad (2.21)$$

где R — расстояние от протона до выбранного в молекуле центра, θ — угол между R и линией связи LiH; d_0 , Q_0 и Ω_0 — средние значения дипольного, квадрупольного и октупольного моментов, соответственно, в основном состоянии молекулы LiH. Октупольный момент Ω определяется как

$$\Omega = \sum_i e_i r_i^3 P_3(\cos \theta_i), \quad (2.22)$$

где $P_3(\cos \theta) = {}^1/8 (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$ — полином Лежандра 3-й степени.

От выбора начала координат не зависит только дипольный момент, остальные моменты существенно зависят. Результаты исследования этой зависимости и ее влияния на сумму (2.21) помещены

Таблица I.4. Сходимость мультипольного разложения для взаимодействия системы LiH—H⁺ [15] (моменты в ат. ед., энергия в 10⁻³ ат. ед.)

Положение начала координат в молекуле LiH	Моменты			$E_{el}^{(1)}$					
	d_0	Q_0	Ω_0	$R' = 8a_0$			$R' = 10a_0$		
				1	2	3	1	2	3
На атоме Li	2,47	-5,90	-13,13	0	5,76	5,76	0	2,95	2,95
На атоме H	2,47	9,03	-27,51	11,94	7,42	5,26	6,55	3,58	2,72
В центре диполя	2,47	0	-2,77	5,57	5,57	5,43	2,88	2,88	2,84
В центре заряда	2,47	-0,64	-2,90	5,00	5,58	5,45	2,59	2,89	2,85
В центре масс	2,47	-4,03	-7,71	1,82	5,72	5,58	0,93	2,93	2,89

R' отсчитывается от атома Li и определяет положение точки нахождения протона. Цифры 1, 2, 3 означают количество членов, учитываемых в ряду (2.21).

в табл. I.4 для двух расстояний: $R' = 8a_0$ и $10a_0$, отсчитываемых от атома Li. Значения моментов вычислялись в [15] на волновых функциях Фроста (см. [16]). Наилучшая сходимость ряда (2.21) имеет место, когда начало координат выбирается в центре диполя либо в центре заряда (они обычно близки). Удобнее помещать начало в центр масс ввиду большей простоты его нахождения. При $R \gg 10a_0$ зависимость от точки выбора начала координат исчезает.

Как отмечалось выше, мультипольное разложение справедливо на больших расстояниях между взаимодействующими системами. Необходимым условием его справедливости является отсутствие

перекрывания зарядовых распределений. Между тем вследствие квантовомеханической «размазанности» зарядов такое перекрывание всегда имеет место. Поскольку оно экспоненциально убывает с расстоянием, запись энергии взаимодействия в виде мультипольного ряда означает пренебрежение экспоненциально убывающими членами. Это приводит к тому, что мультипольный ряд является лишь асимптотически сходящимся к истинной энергии взаимодействия. Последнее означает точную сходимость только при $R \rightarrow \infty$. При конечных R , начиная с некоторого члена, дальнейшее увеличение числа членов в разложении приводит к расходимости ряда. Более подробно вопрос сходимости мультипольного разложения рассматривается нами ниже, в § 2 гл. II.

Величина мультиполь-мультипольных взаимодействий зависит от взаимной ориентации молекул. Если молекулы не фиксированы внешним полем, то вероятность различных ориентаций определяется бoльцмановским множителем $\exp[-V(R, \Omega)/kT]$, где Ω — совокупность углов Эйлера, определяющая взаимную ориентацию молекул. В случае свободно вращающихся молекул необходимо провести квантовомеханическое усреднение по всем вращательным состояниям каждой молекулы. Можно строго показать, что суммирование по квантовым вращательным состояниям молекул эквивалентно классическому интегрированию по всем возможным ориентациям молекулы в пространстве (см. аналогичное усреднение сечения фотоионизации в работе [17]). Поскольку на больших расстояниях энергия взаимодействия мала, при не очень низких температурах $kT \gg V$ и мы всегда можем аппроксимировать бoльцмановскую экспоненту первыми членами. В матричный элемент (2.4) войдет оператор $\bar{V}(1 - V/kT)$. Разлагая V в мультипольный ряд и усредняя по ориентациям, получаем, что

$$\overline{\langle V_{aa} \rangle} = \overline{\langle V_{dq} \rangle} = \overline{\langle V_{qq} \rangle} = \dots = 0,$$

где черта означает усреднение по ориентациям, скобки — квантовомеханическое среднее. Не равный нулю результат получается от температурного члена $-V^2/kT$. Для диполь-дипольного взаимодействия усреднение по ориентациям приводит к классическому выражению ориентационной энергии (см. (2.8) Введения):

$$-\frac{1}{kT} \overline{\langle V_{aa}^2 \rangle} = -\frac{2}{3} \frac{(d_{nm}^A)^2 (d_{mm}^B)^2}{kTR^6}. \quad (2.23)$$

2.2. Поляризационные взаимодействия. Силы, появляющиеся благодаря поляризации одной молекулой электронного облака второй, называют *поляризационными*. Они описываются вторым и более высокими порядками теории возмущений. Выражение для энергии взаимодействия двух молекул, находящихся в основных состояниях, во втором приближении теории возмущений дается

формулой (П.3.32):

$$E_{\text{pol}}^{(2)} = - \sum'_{n, m} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} = E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)}. \quad (2.24)$$

Штрих у суммы означает, что квантовые числа n и m не могут одновременно принимать значения, отвечающие основным состояниям изолированных молекул. Сумма по n, m может быть разбита на две части, имеющие различный физический смысл и потому получившие разные названия. Рассмотрим их отдельно.

Индукционные взаимодействия. Выражение для индукционной энергии во втором порядке теории возмущений вытекает из общей формулы (2.24):

$$E_{\text{ind}}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_0^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A}. \quad (2.25)$$

Первый член отвечает электростатическому взаимодействию зарядов молекулы A , характеризующихся функцией электронной плотности $\rho_{c0}^A(i)$ (2.5), с зарядами молекулы B , характеризующимися функцией переходной электронной плотности

$$\rho_{m0}^B(j) = N_B \int \psi_m^B(1 \dots j \dots N_B) \psi_0^B(1 \dots j \dots N_B) dV^{(j)}. \quad (2.26)$$

Поскольку рассматривается взаимодействие молекул, находящихся в основном состоянии, изменение распределения электронной плотности в молекуле B индуцировано полем, создаваемым молекулой A . Аналогично, второй член в (2.25) отвечает взаимодействию молекулы B в основном электронном состоянии с индуцированным распределением молекулы A .

Входящие в (2.25) матричные элементы оператора V (2.2) могут быть представлены в виде, аналогичном классическому взаимодействию пространственно распределенных зарядов (ср. с (2.6)). Учитывая ортогональность волновых функций основного и возбужденного состояний, получаем

$$V_{0m,00} = - \sum_a Z_a \int \rho_{m0}^B(j) \frac{1}{r_{aj}} dv_j + \int \rho_{00}^A(i) \rho_{00}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_i dv_j, \quad (2.27)$$

$$V_{n0,00} = - \sum_b Z_b \int \rho_{n0}^A(i) \frac{1}{r_{bi}} dv_i + \int \rho_{n0}^A(i) \rho_{00}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_i dv_j. \quad (2.28)$$

Первый член в (2.27) отвечает взаимодействию электронов молекулы B , распределенных в соответствии с индуцированной электронной плотностью ρ_{m0}^B , с ядрами молекулы A , второй — с электро-

нами молекулы A , характеризуемыми функцией распределения ρ_{00}^A . Аналогичный смысл имеют члены в (2.28).

Индукционная энергия взаимодействия молекул в основном электронном состоянии всегда отрицательна, т. е. отвечает притяжению. В случае взаимодействия молекул в электронно-возбужденных состояниях индукционная энергия может отвечать как притяжению, так и отталкиванию.

На больших расстояниях между молекулами индукционное взаимодействие можно представить в виде мультипольного ряда, для чего V в (2.25) надо разложить по степеням $1/R$. Первый член ряда будет отвечать взаимодействию индуцированного диполя с полем, создаваемым индуцирующей молекулой. Зависимость от $1/R$ определяется квадратом соответствующего диполь-мультипольного взаимодействия и легко находится из табл. 1.3. Так, для взаимодействия пона с нейтральной молекулой определяющим будет член $1/R^4$, для взаимодействия полярной молекулы с произвольной нейтральной молекулой определяющий член $1/R^6$, для взаимодействия квадрупольного момента одной молекулы с индуцированным диполем второй — $1/R^8$ и т. д.

Энергия индукционного взаимодействия двух полярных молекул в диполь-дипольном приближении находится при подстановке выражения (2.4) Введения в (2.25) и последующем усреднении по ориентациям диполей:

$$E_{\text{ind}}^{(2)}(dd) = -\frac{2}{3R^6} |d_{00}^A|^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|d_{m0}^B|^2}{E_m^B - E_0^B} - \frac{2}{3R^6} |d_{00}^B|^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|d_{n0}^A|^2}{E_n^A - E_0^A}. \quad (2.29)$$

Входящая в (2.29) сумма легко может быть выражена через экспериментально измеряемую величину — среднюю статическую поляризуемость молекулы

$$\bar{\alpha}_0 = \frac{2}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{|d_{n0}|^2}{E_n - E_0}. \quad (2.30)$$

В результате получаем выражение, совпадающее с выражением для классического индукционного взаимодействия двух диполей:

$$E_{\text{ind}}(dd) = -\frac{1}{R^6} [(d_{00}^A)^2 \bar{\alpha}_0^B + (d_{00}^B)^2 \bar{\alpha}_0^A], \quad (2.31)$$

в которое входят средние значения дипольного момента (2.20) в основном состоянии молекул A и B . В случае нейтральных молекул индукционные силы обычно малы, за исключением некоторых классов молекул с большой величиной индуцируемого дипольного момента, например длинных молекул с сопряженными связями, ряда биополимеров. Выражения для компонент индукционной энергии ионов, зависящие от зарядов ионов и соответствующих поляризуемостей, приведены ниже, в гл. II (см. (1.55)).

Дисперсионные взаимодействия. Взаимодействие, определяющееся оставшейся после вычета (2.25) частью поляризационной энергии (2.24), было названо Лондоном *дисперсионным*:

$$E_{\text{дисп}}^{(2)} = - \sum_{m, n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)}. \quad (2.32)$$

Входящий в (2.32) матричный элемент $V_{nm, 00} = \langle \psi_n^A \psi_m^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle$ отвечает электростатическому взаимодействию двух взаимно индуцированных электронных распределений ρ_{n0}^A и ρ_{m0}^B и может быть записан как

$$V_{nm, 00} = \int \rho_{n0}^A(i) \rho_{m0}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_i dv_j. \quad (2.33)$$

Дисперсионная энергия не имеет классического аналога и определяется квантовомеханическими флуктуациями электронной плотности. Мгновенное распределение заряда, отвечающее мгновенному дипольному (плюс последующие мультипольные) моменту одной молекулы, индуцирует мультипольные моменты у другой молекулы. Взаимодействие этих моментов и определяет дисперсионную энергию. Для молекул, находящихся в основном состоянии, она всегда отрицательна, т. е. отвечает притяжению.

Мультипольное разложение дисперсионной энергии принято записывать в виде ряда, коэффициенты которого C_n называют *дисперсионными константами*¹⁾:

$$E_{\text{дисп}}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}. \quad (2.34)$$

В случае взаимодействия атомов ряд (2.34) содержит только четные степени n . Первый член, пропорциональный $1/R^6$, отвечает диполь-дипольному взаимодействию, второй ($\sim 1/R^8$) — диполь-квадрупольному, в третий ($\sim 1/R^{10}$), согласно табл. I.3, вклад вносят как диполь-октупольные, так и квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Оба эти вклада при расчете члена $1/R^{10}$ необходимо учитывать. Это подтверждается данными прецизионного расчета, проведенного Колосом [18] для двух атомов H (см. табл. I.5). В случае взаимодействия молекул ряд (2.34) может содержать и нечетные степени n (см. пункт 1.3 гл. II).

Как уже упоминалось, мультипольное разложение сходится к точной энергии лишь асимптотически. При конечных R , начиная с некоторого n , члены ряда $\sum_n C_n/R^n$ начинают расти по абсолют-

¹⁾ Детальный вид разложения дисперсионной энергии по мультипольным моментам приведен в § 1 гл. II.

Таблица 1.5. Значения дисперсионной энергии (в см⁻¹) для двух атомов Н в 1s-состоянии по Колосу [18]

R, a_0	C_6/R^6	C_8/R^8	C_{10}/R^{10}
8	5,44	1,63	0,67
9	2,68	0,63	0,21
10	1,43	0,27	0,07

$C_6 = 6,499$ ат. ед.; $C_8 = 124,4$ ат. ед.; $C_{10} =$
 $= (2150,6_{\text{дип.-онт}} + 1135,2_{\text{квадр.-квадр}})$ ат. ед.

ной величине. Тем не менее это не означает, что использование мультипольного разложения теряет смысл. При достаточно больших R сумма нескольких первых членов ряда аппроксимирует энергию с хорошей точностью. Как следует из табл. 1.5, при $R \gtrsim 10a_0$ энергия дисперсионного взаимодействия с точностью ~20% может быть оценена только по первому члену C_6/R^6 . Этим объясняется большое количество исследований, посвященных разработке точных методов расчета коэффициентов C_6 (см. § 1 гл. II).

Для сферически симметричных систем либо для усреднения по ориентациям произвольных систем из (2.32) вытекает следующее выражение для дисперсионной константы диполь-дипольного взаимодействия¹⁾:

$$C_6 = \frac{2}{3} \sum_{n, m \neq 0} \frac{|d_{n0}^A|^2 |d_{m0}^B|^2}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}. \quad (2.35)$$

Оно может быть выражено через силы осцилляторов квантовых переходов $0 \rightarrow n$ в изолированных молекулах

$$f_{n0} = 2/3 \omega_{n0} |d_{n0}|^2, \quad (2.36)$$

а именно:

$$C_6 = \frac{3}{2} \sum_{n, m \neq 0} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B}{\omega_{n0}^A \omega_{m0}^B (\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B)}. \quad (2.37)$$

Расчет по формуле (2.37) требует знания сил осцилляторов для всех переходов как в дискретный, так и в непрерывный спектр. Поэтому непосредственное использование формулы (2.37) в практических расчетах неудобно. Гораздо большее распространение получила формула, выражающая C_6 через динамические поляризуемости молекул. Она легко получается из (2.37) с помощью интегрального тождества (вывод см. в пункте 1.2 гл. II) и имеет

¹⁾ В этом пункте во всех случаях, где это не оговорено особо, применяется атомная система единиц, в которой частота перехода $\omega_{n0} = E_n - E_0$.

очень простой вид:

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \bar{\alpha}^A(i\omega) \bar{\alpha}^B(i\omega) d\omega. \quad (2.38)$$

Под интеграл входят средние динамические поляризуемости от мнимого аргумента. Динамическая поляризуемость на комплексной плоскости определяется как

$$\bar{\alpha}(z) = \int_{\omega_{10}^2}^{\infty} \frac{df(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - z^2}. \quad (2.39)$$

Это выражение является обобщением известной формулы Крамерса — Гайзенберга

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (2.40)$$

Формула (2.38) послужила основой для создания целого ряда методов нахождения C_6 как с помощью расчетов *ab initio*, так и полуэмпирически. Эти методы обсуждаются нами ниже, в § 1 гл. II. Здесь мы остановимся на двух простых приближенных формулах, позволяющих легко получить качественную оценку постоянной C_6 .

Если сила осциллятора одного из переходов в молекуле значительно превышает остальные, то суммы по возбужденным состояниям в (2.37) могут быть заменены одним членом. Такая замена может быть сделана и в общем случае, если ввести некоторые эффективные величины $\bar{\omega}_{n0}$ и \bar{f}_{n0} :

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{\bar{f}_{k0}^A \bar{f}_{l0}^B}{\bar{\omega}_{k0}^A \bar{\omega}_{l0}^B (\bar{\omega}_{k0}^A + \bar{\omega}_{l0}^B)}. \quad (2.41)$$

Статическая поляризуемость, получаемая из (2.40) при $\omega = 0$, также будет содержать только один член:

$$\bar{\alpha}_0 = \bar{f}_{k0} / \bar{\omega}_{k0}^2. \quad (2.42)$$

Формула (2.42) позволяет выразить эффективную силу осциллятора через статическую поляризуемость. В результате приходим к известной формуле Лондона:

$$C_6 = \frac{3}{2} \bar{\alpha}_0^A \bar{\alpha}_0^B \frac{\bar{\omega}_{k0}^A \bar{\omega}_{l0}^B}{\bar{\omega}_{k0}^A + \bar{\omega}_{l0}^B}. \quad (2.43)$$

Входящие в (2.43) средние частоты переходов можно рассматри-

вать как эмпирические параметры, но обычно вместо них берут первые потенциалы ионизации и записывают формулу Лондона в виде

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{\bar{\alpha}_0^A \bar{\alpha}_0^B}{\alpha_0^A \alpha_0^B} \frac{I_1^A I_1^B}{I_1^A + I_1^B}. \quad (2.44)$$

Формула (2.44) позволяет легко проводить качественные оценки C_6 , поскольку входящие в нее величины для большинства молекул хорошо известны, получаемые при этом значения являются нижней границей для C_6 .

Другим известным приближением является *приближение Слейтера — Кирквуда* [20]. Оно может быть получено из точной формулы (2.37), если вынести средние частоты перехода из-под знака суммы и использовать теорему о сумме сил осцилляторов, согласно которой

$$\sum_n f_{n0}^A = N_A. \quad (2.45)$$

В этом же приближении для статической поляризуемости имеем $\bar{\alpha}_0^A \approx N_A / \omega_{k0}^2$ или $\bar{\omega}_{k0} = (N_A / \alpha_0^A)^{1/2}$. В результате (2.37) переходит в

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{\bar{\alpha}_0^A \alpha_0^B}{(\alpha_0^A / N_A)^{1/2} + (\alpha_0^B / N_B)^{1/2}}. \quad (2.46)$$

При использовании (2.46) в качестве N_A рекомендуется брать не общее количество электронов в молекуле, а количество валентных электронов. Формула (2.46) может быть также получена и из выражения (2.38) (см. [21]).

Таблица 1.6. Значения дисперсионной постоянной C_6 (в ат. ед.) для атомов инертных газов, полученные по формулам Лондона и Слейтера—Кирквуда

Система	I_1 , эВ	α_0 , ат. ед.	N_A	C_6		
				по (2.44)	по (2.46)	по [22]
He — He	24,580	1,3838	2	1,297	1,726	1,4614
Ne — Ne	21,554	2,668	6	4,23	8,01	6,88
Ar — Ar	15,755	11,09	6	53,25	68,35	66,9
Kr — Kr	13,996	16,72	6	107,8	125,6	135,1
Xe — Xe	12,127	27,34	6	249,8	262,4	281,15

В табл. 1.6 значения дисперсионной постоянной C_6 для атомов благородных газов, вычисленные по приближенным формулам (2.44) и (2.46), сравниваются с прецизионными расчетами по точ-

ной формуле (2.38) (см. [22]). Формула Лондона (2.44) для всех инертных атомов дает заниженные значения C_6 . Формула Слейтера — Кирквуда (2.46) для легких атомов дает оценку сверху, для тяжелых — оценку снизу, но ближе к точному значению, чем формула Лондона.

Для полярных молекул поляризационные силы имеют как дисперсионную, так и индукционную составляющие. Поскольку обе силы одинаково зависят от расстояния, их отношение легко оценить по порядку величины, воспользовавшись формулами (2.31) и (2.44). Для взаимодействия одинаковых молекул имеем

$$\frac{E_{\text{disp}}^{(2)}}{E_{\text{ind}}^{(2)}} \approx \frac{3}{8} I_1 \frac{\bar{\alpha}_0}{a_{00}^2}. \quad (2.47)$$

2.3. Резонансные взаимодействия. Резонансные взаимодействия возникают между молекулами, находящимися одна в основном, другая — в возбужденном состояниях, если энергия перехода в возбужденное состояние в молекулах одинакова (молекулы находятся в резонансе). Подобная ситуация всегда имеет место при взаимодействии одинаковых молекул.

Пусть молекула A находится первоначально в возбужденном состоянии, а молекула B — в основном. Состояние такой системы при отсутствии взаимодействия описывается волновой функцией $\psi_n^A \psi_0^B$. По условию резонанса такой же энергии отвечает состояние, описываемое волновой функцией $\psi_0^A \psi_m^B$. Следовательно, имеет место вырождение. В первом приближении теории возмущений имеем энергетическую матрицу второго порядка. Она диагоналізуется при составлении из исходных функций нулевого порядка симметричной и антисимметричной линейных комбинаций:

$$\Psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n^A \psi_0^B \pm \psi_0^A \psi_m^B). \quad (2.48)$$

Энергия взаимодействия в первом приближении теории возмущений равна

$$E_{g,u}^{(1)} = \langle \Psi_{g,u} | V | \Psi_{g,u} \rangle = \langle \psi_n^A \psi_0^B | V | \psi_n^A \psi_0^B \rangle + \langle \psi_0^A \psi_m^B | V | \psi_n^A \psi_0^B \rangle. \quad (2.49)$$

Первый член в (2.49) представляет рассмотренную выше, в пункте 2.1, энергию электростатического взаимодействия молекулы A , находящейся в n -м возбужденном состоянии, с молекулой B , находящейся в основном состоянии. Второй член представляет взаимодействие переходных электронных плотностей молекул A и B :

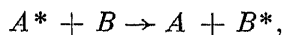
$$V_{0m, n0} = \int \rho_{0n}^A(i) \rho_{m0}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_i dv_j, \quad (2.50)$$

и обусловлен переходом возбуждения с молекулы A на молекулу B . Его принято называть матричным элементом передачи возбуждения либо *резонансным интегралом*.

На достаточно больших расстояниях между взаимодействующими молекулами энергия взаимодействия может быть разложена в мультипольный ряд. Для нейтральных молекул первым неисчезающим членом этого ряда будет диполь-дипольный. В результате получаем, что в случае даже неполярных молекул имеет место резонансное диполь-дипольное взаимодействие, убывающее с расстоянием как $1/R^3$. Поскольку резонансное взаимодействие появляется в первом порядке теории возмущений, оно более дальнедействующее, чем поляризационное, убывающее как $1/R^6$. В зависимости от четности стационарного состояния энергия (2.49) может быть как положительной, так и отрицательной. Вклад резонансных взаимодействий может быть существенным и во втором порядке теории возмущений [23]. Взаимодействие молекулы в возбужденном электронном состоянии с молекулой, находящейся в основном состоянии, приводит к образованию так называемых эксимерных комплексов и проявляется в сдвиге частот поглощения и люминесценции (см. ниже § 3).

Из вида функций (2.48), описывающих состояния взаимодействующей системы, следует, что возбуждение с равной вероятностью относится как к молекуле A , так и к B . Если допустить, что в данный момент времени возбуждена только одна молекула, то подобное состояние будет нестационарным, и в результате резонансного взаимодействия молекулы будут обмениваться возбуждением с частотой, пропорциональной резонансному интегралу (2.50). Резонансное взаимодействие является причиной возникновения локализованных экситонных состояний в молекулярных кристаллах [25, 26]. При этом ширина экситонной зоны определяется величиной резонансного интеграла и может достигать довольно больших значений. Так, в кристалле антрацена величина резонансного расщепления нижнего возбужденного состояния составляет 220 см^{-1} , в кристалле нафтацена — 575 см^{-1} [26].

В тех случаях, когда возбуждение, переданное от молекулы-донора к молекуле-акцептору, быстро диссипирует, так что вследствие расстройки резонанса обратный перенос отсутствует, имеет место односторонний перенос энергии:



лежащий в основе явления сенсibilизированной люминесценции, резонансного тушения и ряда других. Вероятность переноса в этом случае пропорциональна квадрату резонансного интеграла и для диполь-дипольных взаимодействий падает как $1/R^6$. Теория такого безызлучательного переноса энергии была развита в работах Ферстера [27], Декстера [28] и Галанина [29]. Подобного же рода

перенос возбуждения вследствие резонансного взаимодействия обусловливает миграцию энергии в кристаллах [24—26] и вдоль полимерной цепочки при первоначальном возбуждении одного из фрагментов [30].

2.4. Учет запаздывания при далекодействующих взаимодействиях. В предыдущем рассмотрении предполагалось, что заряды взаимодействуют мгновенно. Запаздывание, связанное с конечностью скорости света, не учитывалось. Однако при больших расстояниях между молекулами эффекты запаздывания могут стать существенными. В случае дисперсионных сил учет запаздывания качественно меняет их зависимость от расстояния. Эффекты запаздывания существенны, когда расстояние между молекулами R становится сравнительным с длинами волн λ молекулярных переходов из основного в возбужденное состояние.

Интересно отметить, что проблема учета запаздывания при расчете дисперсионных сил впервые возникла при обосновании теории коагуляции коллоидов. Коллоидные частицы обычно обладают зарядом, к которому притягиваются ионы противоположного знака из раствора. В результате каждая частица окружена двойным электрическим слоем. Эти двойные слои отталкивают друг друга при сближении частиц. С этими силами отталкивания конкурируют силы ван-дер-ваальсова притяжения. Уменьшение толщины двойного слоя приводит к превалированию сил притяжения, и частички будут склеиваться и выпадать в осадок (гелеобразование). Экспериментальные исследования [31] показали, что для объяснения наблюдающихся закономерностей необходимо потребовать ослабления величины дисперсионного взаимодействия на расстояниях $R \gtrsim 400a_0$ по сравнению с величиной, даваемой формулой Лондона. Овербек [31] предположил, что ослабление взаимодействия обусловлено запаздыванием в связи с конечным временем распространения взаимодействия.

Запрос экспериментаторов привел к появлению теоретической работы Казимира и Польдера [32], вычисливших диполь-дипольное дисперсионное взаимодействие с учетом запаздывания. Расчет включал четыре порядка теории возмущений по взаимодействию молекулы с электромагнитным полем¹⁾. Полученное выражение имеет следующий вид:

$$E_{\text{ret}}(d\dot{d}) = -\frac{4}{\pi} \sum_{m, n}^{\infty} |\dot{d}_{n0}^A|^2 |\dot{d}_{m0}^B|^2 \omega_{n0}^A \omega_{m0}^B \times \\ \times \int \frac{u^4 e^{-2uR}}{R^2 (\omega_{n0}^A + u^2) (\omega_{m0}^B + u^2)} \left\{ 1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4} \right\} du. \quad (2.51)$$

¹⁾ Более наглядные выводы формулы Казимира — Польдера были даны в дальнейшем в работах [33, 34]; с помощью методов квантовой теории поля формула Казимира — Польдера получена Дзялошинским [35], см. также [36, 37].

Оно может быть вычислено в замкнутой форме через интегральные синусы и косинусы (см. формулу (33) в [36]). При R , много большем приведенной средней длины волны возбуждения $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}/2\pi$, из (2.51) следует асимптотическая формула Казимира — Польдера:

$$E_{\text{ret.as}}(dd) = \frac{23}{4\pi} \frac{1}{\alpha R^7} \alpha_0^A \alpha_0^B, \quad R \gg \bar{\lambda}, \quad (2.52)$$

где α_0^A — статическая поляризуемость молекулы A , α — постоянная тонкой структуры.

Подчеркнем, что формула Казимира — Польдера отнюдь не является поправкой к формуле Лондона. В области $R > \lambda$ вследствие вкладов от поперечных фотонов член, пропорциональный R^{-6} , обращается в нуль. Приведенная длина волны возбуждения с энергией $\Delta E = \hbar\omega = \hbar \cdot 2\pi/T$ определяется как $\lambda = cT/2\pi = \hbar c/\Delta E$. Ее удобно считать в атомной системе единиц, где $c = \alpha^{-1} \approx 137$. Величина $\bar{\lambda}$ находится тогда по формуле $\bar{\lambda} = (137/\Delta E) a_0$. Для He $\bar{\Delta E} = 1,14$ ат. ед. и $\bar{\lambda} = 120a_0$, для лаймановых переходов в H $\bar{\lambda} = 245a_0$, для характеристических переходов в органических молекулах $\bar{\lambda}$ значительно больше, порядка $1000a_0$.

Физические причины уменьшения дисперсионного взаимодействия при запаздывании легко понять. Поле мгновенного дипольного момента d^A молекулы A достигает молекулы B за время R/c и индуцирует в ней дипольный момент d^B , который взаимодействует с d^A по прошествии времени $2R/c$. За это время d^A может изменить свое направление, в частности, повернуться на 90° , что приведет к нулевому взаимодействию. Естественно, что величина запаздывающего взаимодействия будет меньше величины мгновенного.

Потенциал Казимира — Польдера является первым членом асимптотического разложения по λ/R . Последующие члены пропорциональны $\lambda^2 R^{-9}$, $\lambda^4 R^{-11}$ и т. д. Для He—He первые члены асимптотического ряда вычислены в [38, 39]:

$$E_{\text{ret.as}} = -3,48\alpha^{-1}R^{-7} + 21,51\alpha^{-3}R^{-9} - 395,3\alpha^{-5}R^{-11} + \dots \quad (2.53)$$

При $R = 7,5 \bar{\lambda}$ учет только члена Казимира — Польдера приводит к ошибке $\sim 10\%$ по сравнению с точной формулой (2.51), учет двух членов в разложении (2.53) дает ошибку всего в 2% , учет трех членов — 1% .

2.5. Учет релятивистских эффектов; магнитные взаимодействия. В предыдущем пункте обсуждались поправки на запаздывание при больших расстояниях между молекулами, связанные с учетом конечности скорости света, т. е. имеющие релятивистское происхождение. Релятивистские эффекты проявляются и при более

близких расстояниях, при $R < \lambda$. Они связаны прежде всего с магнитными взаимодействиями, поскольку магнитный момент имеет релятивистскую природу.

Точный релятивистский гамильтониан \mathcal{H} при $R < \lambda$ в приближении Брейта — Паули может быть записан с точностью до членов порядка α^2 (α — постоянная тонкой структуры) в виде (см. [40])

$$\mathcal{H} = H + \alpha^2 H_{\text{rel}}, \quad (2.54)$$

где H — нерелятивистский гамильтониан (2.13), $\alpha^2 H_{\text{rel}}$ учитывает релятивистские эффекты. H_{rel} был обобщен на молекулярные системы в [41] (см. также [42, 43]). Он может быть представлен в виде суммы членов, имеющих определенный физический смысл и обозначаемых обычно следующим образом:

$$H_{\text{rel}} = H_{LL} + H_{SS} + H_{SL} + H_P + H_D. \quad (2.55)$$

В атомных единицах:

$$H_{LL} = -\frac{1}{2} \sum_{k>j} \frac{1}{r_{kj}^3} [r_{jk}^2 (\mathbf{p}_j \mathbf{p}_k) + r_{jk} (\mathbf{r}_{jk} \mathbf{p}_j) \mathbf{p}_k], \quad (2.56)$$

$$H_{SS} = \sum_{k>j} \left\{ -\frac{8\pi}{3} (\mathbf{s}_j \mathbf{s}_k) \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{jk}) + \frac{1}{r_{jk}^5} [r_{jk} (\mathbf{s}_j \mathbf{s}_k) - 3 (\mathbf{s}_j \mathbf{r}_{jk}) (\mathbf{s}_k \mathbf{r}_{jk})] \right\}, \quad (2.57)$$

$$H_{SL} = \frac{1}{2} \sum_a \sum_j \frac{Z_a}{r_{ja}^3} [r_{ja} \mathbf{p}_j] \mathbf{s}_j - \frac{1}{2} \sum_{j, k \neq j} \frac{1}{r_{jk}^3} \{ [r_{jk} \mathbf{p}_j] \mathbf{s}_j - 2 [r_{jk} \mathbf{p}_k] \mathbf{s}_j \}, \quad (2.58)$$

$$H_P = -\frac{1}{8} \sum_j p_j^4, \quad (2.59)$$

$$H_D = \frac{1}{2} \pi \left\{ \sum_a \sum_j Z_a \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{ja}) - 2 \sum_{k>j} \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{jk}) \right\}, \quad (2.60)$$

где \mathbf{s}_k — оператор спина, $\mathbf{p}_k = -i\nabla_k$ — оператор импульса k -го электрона, $\delta^{(3)}(\mathbf{r}_{jk})$ — трехмерная дельта-функция; H_{LL} соответствует классическому электромагнитному взаимодействию электронов через взаимодействие магнитных полей, индуцированных их движением, и отвечает связыванию их орбитальных магнитных моментов; H_{SS} описывает диполь-дипольное взаимодействие спиновых магнитных моментов и содержит так называемый контактный член Ферми, описывающий взаимодействие при расстоянии $r_{ij} = 0$; H_{SL} — спин-орбитальный член, описывающий взаимодействие спинового момента электрона с магнитным моментом орбитального движения; H_P — релятивистская поправка, связанная с изменением массы со скоростью; H_D — член, появляющийся в гамильтониане Дирака и не имеющий наглядной

интерпретации. В (2.55) опущен член, связанный с взаимодействием с ядерными спинами и отвечающий за так называемое сверхтонкое расщепление уровней. Его роль в межмолекулярных взаимодействиях освещается в конце этого пункта. Координаты ядер в (2.58) и (2.60) предполагаются фиксированными в соответствии с адиабатическим приближением, точность которого оценивается как α^2/M , где M — масса ядер.

Приближение Брейта — Паули справедливо для систем с $Z \ll 137$ ($\alpha Z \ll 1$). В этом случае член $\alpha^2 H_{\text{rel}}$ можно рассматривать как возмущение и вычислять его, используя решение нерелятивистской задачи. В первом порядке теории возмущений по релятивистским взаимодействиям имеем

$$E_{\text{rel}}^{(1)} = \alpha^2 \langle \psi | H_{\text{rel}} | \psi \rangle, \quad (2.61)$$

где в качестве ψ берется собственная функция нерелятивистского гамильтониана. В табл. 1.7 приведены значения вкладов различных членов гамильтониана (2.55) для основного состояния молекулы H_2 , полученные Колосом и Вольшиевичем [44] для $R \leq 3,6 a_0$. При равновесном расстоянии $R_0 = 1,4 a_0$ релятивистская поправка к энергии основного состояния равна $-2,398 \text{ см}^{-1}$, что дает для энергии диссоциации поправку $-0,524 \text{ см}^{-1}$. Для молекулы

Таблица 1.7. Значения релятивистских поправок к энергии (в см^{-1}) основного состояния молекулы H_2 по [44]

R, a_0	0,6	1,40	2,40	3,60	∞
E_{LL}	-1,074	-0,559	-0,270	-0,092	-0,000
E_{SS}	3,765	1,244	0,383	0,083	0,000
E_{SL}	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E_P	-45,983	-19,355	-13,243	-14,160	-14,609
E_D	37,379	16,273	11,082	10,668	11,687
E_{rel}	-5,913	-2,398	-2,048	-2,502	-2,922

H_2 эти поправки малы, но для молекул из более тяжелых атомов релятивистские поправки могут достигать довольно больших значений [45, 46].

Мит и Хиршфельдер [38] получили мультипольное разложение для всех членов в H_{rel} . Оказалось, что для H_{rel} первые члены мультипольного разложения могут быть более медленно убывающими с R , чем первые члены нерелятивистского разложения. Так, для взаимодействия двух атомов в невырожденных состояниях, для которых энергии первого порядка исчезают и остается только

дисперсионная энергия, имеем с точностью до α^2 для $R < \lambda$

$$E_{\text{disp}} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \dots + \alpha^2 \left[\frac{W_4}{R^4} + \frac{W_6}{R^6} + \dots \right]. \quad (2.62)$$

Основную релятивистскую поправку к энергии Лондона дает член $\alpha^2 W_4/R^4$, в котором коэффициент W_4 определяется слагаемым H_{LL} и, так же как и C_6 (см. формулу (2.37)), выражается через силы осцилляторов и частоты переходов:

$$W_4 = \frac{1}{4} \sum_{n, m \neq 0} \frac{j_{n0}^A j_{m0}^B}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}. \quad (2.63)$$

В W_6 дают вклады несколько членов гамильтониана (2.55). Численные оценки для взаимодействия атомов благородных газов [38, 39] показывают, что C_6 и W_4 примерно одного порядка величины. Поэтому на больших расстояниях релятивистский вклад в энергию взаимодействия становится весьма значительным. Отношение определяющих членов в релятивистской и нерелятивистской частях энергии взаимодействия равно $\alpha^2 R^2 W_4/C_6$.

Оценим это отношение для He—He. Согласно [39] (см. также [46]), для He—He $W_4/C_6 \approx 0,45$. В результате получаем, что при $R \approx 100a_0$ релятивистское отталкивание примерно на одну четверть компенсирует дисперсионное притяжение. При этом следует иметь в виду, что выражение (2.62) справедливо при отсутствии запаздывания, т. е. при $R < \lambda$ (для He—He $\lambda \sim 120a_0$). Дальнейшие поправки по α в неволновой зоне могут быть получены из точного электродинамического выражения, они пропорциональны α^3/R^3 и α^4/R^2 . Согласно оценкам Мита и Хиршфельдера [38], приближение Брейта — Паули (2.62) отличается от точного выражения не более чем на 5% при $R < 0,6 \lambda$.

Для систем, находящихся в вырожденных состояниях, энергия взаимодействия не равна нулю уже в первом порядке теории возмущений. В этом случае взаимодействие может быть рассмотрено без учета запаздывания при всех R [47]. Качественно это следует из того, что в этом случае $\lambda = \hbar c/\Delta E = \infty$. Для молекул, обладающих дипольными электростатическим и магнитным моментами,

$$E_{\text{int}} = \frac{C_3}{R^3} + \frac{\alpha^2 W_3}{R^3} + \dots \quad (2.64)$$

Во второе слагаемое в (2.64) дают вклады члены гамильтониана (2.55) H_{LL} , H_{SS} и H_{SL} .

Миф [48] вычислил энергию взаимодействия двух атомов H в основных состояниях ($L_a = L_b = 0$) для различных спиновых

состояний системы:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{int}}({}^1\Sigma_0) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} + \dots, \\
 E_{\text{int}}({}^3\Sigma_0) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} + \frac{\alpha^2}{R^3} + \dots, \\
 E_{\text{int}}({}^3\Sigma_1) &= E_{\text{int}}({}^3\Sigma_{-1}) = -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} - \frac{\alpha^2}{2R^3}.
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

Магнитные спин-спиновые взаимодействия появляются лишь для триплетных состояний. Суммарная релятивистская энергия для термина ${}^3\Sigma_0$ составляет 10% от лондоновской энергии уже на расстоянии $R \sim 22a_0$, для термов ${}^3\Sigma_{\pm 1}$ — на $R \sim 30a_0$.

Спин-спиновые взаимодействия становятся доминирующими при $R > 100a_0$. Поскольку эти взаимодействия являются статическими, то их вид сохранится и при $R > \lambda$. Поэтому на больших расстояниях определяющим членом в энергии взаимодействия систем с равным нулю дипольным моментом, но не равным нулю спином (к таковым относятся, в частности, атом H, щелочные атомы) является член $\alpha^2 W_3/R^3$.

Согласно оценкам Чанга [49], вклад релятивистских взаимодействий в терм O_g^+ молекулы O_2 составляет для различных состояний этого термина $\sim 10 \div 20\%$ от квадруполь-квадрупольного взаимодействия при $R = 30a_0$ и $35 \div 60\%$ при $R = 50a_0$. Весьма важен учет релятивистских взаимодействий при рассмотрении взаимодействий электронно-возбужденных молекул и атомов, в частности, резонансных взаимодействий [43, 47—48, 50—55].

В гамильтониан (2.55) не включен член со сверхтонкими взаимодействиями H_{SI} , описывающий взаимодействие электронного и ядерного магнитных моментов в пределах одного атома (молекулы) и, казалось бы, непосредственного отношения к межмолекулярным взаимодействиям не имеющий. Оказывается, однако, что его учет важен на расстояниях, где энергия межмолекулярного взаимодействия становится одного порядка со сверхтонким расщеплением, поскольку он приводит к изменению характера связывания спиновых моментов. На этих расстояниях (для взаимодействия двух атомов водорода это уже $R \gtrsim 10a_0$, для щелочных металлов большие расстояния) электронный спин перестает быть хорошим квантовым числом. Влияние спиновых взаимодействий на молекулярные термы было подробно исследовано в работе [56] (см. также [43]) на примере взаимодействия двух атомов водорода. Эффективный гамильтониан для спиновых состояний двух электронов со спинами S_1, S_2 и двух протонов со спинами I_a, I_b может быть представлен в виде

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} = E_{\text{Coul}} - \left[\frac{1}{2} + 2S_1S_2 \right] E_{\text{ex}} + [S_1S_2 - 3S_{1z}S_{2z}] \frac{\alpha^2}{R^3} + \\
 + A [S_1I_a + S_2I_b], \tag{2.66}
 \end{aligned}$$

где E_{Coul} и E_{ex} — энергии кулоновского и обменного взаимодействия, $A = 0,047 \text{ см}^{-1}$ — константа сверхтонкого взаимодействия. При $R < 9a_0$ члены, обусловленные сверхтонким взаимодействием, малы; достаточно учитывать только электронные спины. При $9a_0 < R < 12a_0$ необходимо учитывать все члены в гамильтониане (2.66). При $R = 12a_0$ $E_{\text{ex}} = 1/12 A$ и синглет-триплетное расщепление становится меньше сверхтонкого расщепления. Таким образом, при $R \geq 12a_0$ мы уже не можем классифицировать термы по электронному спину как синглетные и триплетные, а должны исходить из атомных состояний, описываемых угловым моментом, являющимся суммой электронного и ядерного спинов. Аналогичные результаты для HD и D₂ получены в работе [57]. Учет сверхтонкого взаимодействия важен в процессах рассеяния со спиновым обменом, так как сверхтонкое взаимодействие влияет на интенсивность известной в радиоспектроскопии линии 21 см, на поляризацию в электронном парамагнитном резонансе, оптическую накачку в водородных лазерах и на ряд других процессов, связанных со спиновыми взаимодействиями.

2.6. Обменные взаимодействия; перенос заряда. На расстояниях $R \leq 15a_0$ необходимо учитывать эффекты обмена электронов, являющиеся следствием принципа Паули. Согласно последнему волновая функция системы должна быть антисимметрична относительно перестановок электронов не только в каждой из молекул, но и между молекулами. В нулевом приближении по взаимодействию молекул

$$\psi_0 = N_{AB} \sum_Q (-1)^q Q \psi_0^A \psi_0^B, \quad (2.67)$$

где Q — перестановка обмена электронов между молекулами, q — четность перестановки, N_{AB} — нормирующий множитель, зависящий от интегралов перекрытия волновых функций взаимодействующих молекул. Среднее значение энергии взаимодействия с функцией (2.67), отвечающее первому порядку теории возмущений, $E_{\text{int}}^{(1)}$ может быть записано в следующем виде:

$$E_{\text{int}}^{(1)} = N_{AB}^2 N_Q \{ \langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \psi_0^A \psi_0^B \rangle + \langle \psi_0^A \psi_0^B | V | \sum_{Q \neq I} (-1)^q Q \psi_0^A \psi_0^B \rangle \}, \quad (2.68)$$

где первый член в фигурных скобках представляет определенную в пункте 2.1 электростатическую энергию $E_{01}^{(1)}$, второй член определяет обменную энергию $E_{\text{x}}^{(1)}$; для ее нахождения надо еще учесть интегралы перекрытия, входящие в нормировочный множитель N_{AB} ; множитель $N_Q = (N_A + N_B)! / (N_A! N_B!)$ равен числу перестановок Q между молекулами, включая единичную. Подчеркнем, что сумма по Q включает все возможные перестановки обмена элект-

тронов между молекулами, а не только единичные транспозиции пар. С увеличением расстояния между молекулами обменная энергия экспоненциально стремится к нулю.

Отношение $E_{ex}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$ экспоненциально спадает с расстоянием. Однако в области близких расстояний обменные силы вносят преобладающий вклад. Их учет также важен и в области ван-дер-ваальсова минимума. В табл. I.8 приведено отношение обменных взаимодействий к электростатическим, вычисленное в первом порядке теории возмущений для димеров воды и этилена, а также

Таблица I.8. Отношение $E_{ex}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$, вычисленное для димеров воды и этилена и молекулы H_2

R, a_0	4	4,8	5	5,2	6	7	8	9	10	16
$(H_2O)_2$ ¹⁾	2,45	1,47	—	1,08	—	0,107	—	—	—	—
$(C_2H_4)_2$ ²⁾	2,05	—	3,87	—	2,69	1,03	0,27	—	0,042	0,005
H_2 ³⁾	—	—	—	—	—	—	0,45	0,18	0,15	—

¹⁾ Работа [58], расстояние отсчитывается между атомами O.
²⁾ Работа [59], расстояние отсчитывается между центрами масс молекул.
³⁾ Работа [60], приведены отношения $E_{ex}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$, полученные точным вариационным методом, т. е. учитывающие все порядки теории возмущений.

результаты вариационного расчета для H_2 . Для димера этилена вклад обменных сил превышает вклад электростатических вплоть до $R \leq 7a_0$, для $(H_2O)_2$ — вплоть до $R \leq 5a_0$. Для молекулы H_2 полный вклад обменных сил составляет $\sim 50\%$ от электростатических еще при $R = 8a_0$.

Учет обменных сил во втором и высших порядках теории возмущений дает поправки к поляризационной энергии. В случае учета обмена электронов стандартная теория возмущений в форме Релея — Шредингера не может быть применена, так как функции нулевого приближения (2.67) не являются собственными функциями гамма-функции нулевого приближения $H_0 = H_A + H_B$. Справедливо только выражение для первого порядка (2.68). Начиная с первой работы Айзенштатца — Лондона [61], было построено много различных вариантов теории возмущений, учитывающих обмен электронов. Подробное обсуждение этих теорий проведено нами в § 1 гл. III.

Важность учета поправок на обмен для взаимодействия систем с неспаренными спинами была наглядно продемонстрирована Маррелом и Шоу [62], рассчитавшими дисперсионную энергию двух атомов H в основном состоянии с учетом и без учета обмена. Из приведенных в табл. I.9 данных следует, что учет обмена

Таблица I.9. Учет обменных вкладов в дисперсионную энергию Н — Н [62]

R, a_0	C_0/R^6	$E_{ex.disp} = \tilde{C}_0/R^6$	\tilde{C}_0	R, a_0	C_0/R^6	$E_{ex.disp} = \tilde{C}_0/R^6$	\tilde{C}_0
4	0,0 ² 1586	0,0 ² 571	2,340	7	0,0 ² 55	0,0 ² 51	6,015
5	0,0 ² 416	0,0 ² 262	4,089	8	0,0 ² 25	0,0 ² 24	6,296
6	0,0 ² 139	0,0 ² 144	5,349	9	0,0 ² 12	0,0 ² 12	6,398

Точное значение дисперсионной константы $C_0 = 6,499$.

Таблица I.10. Вклады в энергию (в К) взаимодействия димера (He)₂ в точке ван-дер-ваальсова минимума $R_0 = 5,6 a_0$ [64]

$E_{el}^{(1)}$	$E_{ex}^{(1)}$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{ex.ind}^{(2)}$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{ex.disp}$	E_{int}^{tot}
-1,56	11,28	-0,23	0,18	-16,90	0,55	-10,29

в области $R < 6a_0$ значительно завышает дисперсионную энергию. Так, ошибка от неучета обмена при $R = 5a_0$ составляет $\sim 37\%$. В области ван-дер-ваальсова минимума ($R \approx 8a_0$) ошибка от неучета обмена значительно меньше и составляет $\sim 4\%$. В таблице приведены также значения коэффициента \tilde{C}_0 , определенного формально условием $E_{ex.disp} = \tilde{C}_0/R^6$. При таком определении, помимо неучета обменных взаимодействий, не учитывается также и вклад высших мультиполей, что важно при $R < 6a_0$. В результате вместо постоянного значения имеем резкую зависимость от R .

Для систем с замкнутыми оболочками вклад обменных сил во второй порядок теории возмущений меньше. Расчет вклада обмена в дисперсионную энергию димера (H₂)₂, проведенный в работе [63], дал при $R = 7a_0$ значение $\sim 3\%$. Расчет (He)₂ [64] показал, что вклад обменных сил в дисперсионные в точке ван-дер-ваальсова минимума также мал и составляет 3,2% (табл. I.10), в то же время учет обмена в первом порядке теории возмущений очень важен.

Полный вклад обменных сил в энергию взаимодействия быстро растет по мере сближения молекул. На близких расстояниях взаимодействующие молекулы уже нельзя рассматривать как обособленные системы, они образуют единую квазимолекулу, для расчета которой применяют вариационные методы. В § 2 гл. III подробно изложены приближенные методы расчета энергии взаимодействия больших молекул. Вариационный метод дает полную энергию системы E . Энергия взаимодействия определяется как разность

$$E_{int} = E - (E_A + E_B), \quad (2.69)$$

Пренебрежение в расчете всеми членами, содержащими обменную электронную плотность, дает энергию кулоновского взаимодействия E_{Coul} , включающую все мультипольные взаимодействия. Обменная энергия взаимодействия находится как разность

$$E_{\text{ex}} = E_{\text{int}} - E_{\text{Coul}}. \quad (2.70)$$

Для двухатомных молекул с двумя валентными электронами в ряде работ (см., например, [65, 43]) кулоновскую и обменные энергии принято определять через энергии низших синглетных и триплетных термов:

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} [E({}^1\Sigma_g^+) + E({}^3\Sigma_u^+)], \quad (2.71)$$

$$E_{\text{ex}} \equiv \Delta E^{ST} = \frac{1}{2} [E({}^1\Sigma_g^+) - E({}^3\Sigma_u^+)]. \quad (2.72)$$

Если для атома в первом приближении теории возмущений энергии, определенные в (2.71), (2.72), совпадают с атомными кулоновскими и обменными энергиями, то для молекул точное совпадение не имеет места из-за наличия интегралов перекрывания в нормировочном множителе (ср. (2.68)), хотя основной вклад в (2.71), (2.72) по-прежнему вносят кулоновские и обменные энергии соответственно.

В первом приближении теории возмущений основное состояние молекулы H_2 описывается волновой функцией Гайтлера — Лондона [66]. Поскольку функция Гайтлера — Лондона при $R \rightarrow \infty$ дает правильное предельное выражение для энергии, следовало бы ожидать, что она будет тем точнее аппроксимировать ΔE^{ST} , чем больше R . Однако, как показали Херринг [66], Горьков и Питаевский [67], функция Гайтлера — Лондона приводит к неправильному асимптотическому поведению ΔE^{ST} . Правильное асимптотическое выражение имеет следующий вид [68]:

$$\Delta E_{\text{as}}^{ST} = -0,82 R^{5/2} e^{-2R} + O(R^2 e^{-2R}), \quad (2.73)$$

в то время как в приближении Гайтлера — Лондона

$$(\Delta E_{\text{as}}^{ST})_{\text{HL}} = \left\{ -\frac{28}{45} + \frac{2}{15} (C + \ln R) \right\} R^3 e^{-2R} + O(R^2 e^{-2R}), \quad (2.74)$$

где $C = 0,5772$ — постоянная Эйлера. При $R > \sim 60a_0$ энергия Гайтлера — Лондона для ${}^3\Sigma_u^+$ становится даже меньше энергии основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$. Причина такого поведения лежит в недостаточном учете в функции Гайтлера — Лондона электронной корреляции. Уже простейшая функция на $1s$ -орбиталях, учитывающая ионные члены, так называемая функция Вайнбаума, дает непересекающиеся синглетный и триплетный термы. Проведенный в работе [69] для $R = 8a_0$ расчет синглет-триплетного расщепления в молекуле H_2 , учитывающий наложение возбуж-

денных и ионных конфигураций, значительно улучшил согласие с точным вариационным расчетом Колоса — Вольниевича.

В табл. I.11 приведены значения ΔE^{ST} , рассчитанные по асимптотически точной формуле (2.73) и по формуле Гайтлера — Лондона (2.74); для сравнения приведены также значения диполь-дипольного члена дисперсионной энергии и точный вариационный расчет $\Delta E_{\text{var}}^{ST}$ Колоса и Вольниевича [70]. Как видно из таблицы, в области расстояний $R = 7 \div 12a_0$, где ΔE^{ST} еще не очень мало,

Таблица I.11. Значения синглет-триплетного расщепления ΔE^{ST} (в ат. ед.) для двух атомов водорода, вычисленные в различных приближениях

R, a_0	$\Delta E_{\text{var}}^{ST}$ [70]	$(\Delta E_{\text{as}}^{ST})_{HL}$	$\Delta E_{\text{as}}^{ST}$	$6,5 R^{-4}$
7	0,0 ¹ 968	0,0 ⁴ 82	0,0 ⁴ 88	0,0 ⁴ 55
8	0,0 ¹ 765	0,0 ⁴ 45	0,0 ⁴ 47	0,0 ⁴ 25
9	0,0 ² 3117	0,0 ⁵ 28	0,0 ⁵ 30	0,0 ⁴ 12
10	0,0 ² 537	0,0 ⁶ 49	0,0 ⁶ 54	0,0 ⁵ 65
11	0,0 ⁷ 91	0,0 ⁷ 84	0,0 ⁷ 92	0,0 ⁵ 37
12	0,0 ⁷ 16	0,0 ⁷ 44	0,0 ⁷ 45	0,0 ⁵ 22
15	—	0,0 ¹⁰ 58	0,0 ¹⁰ 67	0,0 ⁵ 57
20	—	0,0 ¹⁴ 50	0,0 ¹⁴ 62	0,0 ⁶ 40
50	—	0,0 ³⁹ 11	0,0 ³⁹ 54	0,0 ⁹ 42
60	—	-0,0 ⁴⁰ 11	0,0 ⁴⁷ 18	0,0 ⁹ 14

$0,0^{7968} = 0,0 \dots 0968.$
 $\frac{\quad}{n}$

отклонения от приближения Гайтлера — Лондона невелики. Значительные отклонения появляются в области расстояний $R \gtrsim 20a_0$, когда значения ΔE^{ST} становятся существенно меньше дисперсионной энергии. На расстояниях $R > 30a_0$ становится заметным также вклад магнитных спин-спиновых взаимодействий. Более того, уже на расстояниях $R \gtrsim 12a_0$, где сверхтонкие взаимодействия внутри атомов H становятся больше обменной энергии, молекулярные термы H_2 нельзя больше классифицировать по полному электронному спину, так как меняется характер связи (см. пункт 2.5). В этой области расстояний ΔE^{ST} не определяет действительного расщепления термов. И тем не менее точные значения ΔE^{ST} представляют интерес, так как сечения столкновений с обменом электронов определяются именно разностью ΔE^{ST} [4, 12]. Асимптотическое поведение обменного расщепления термов многоэлектронных атомов исследовалось в работах Б. М. Смирнова с соавторами [71, 72, 12].

При столкновении иона с атомом (молекулой) большим сечением обладает процесс перезарядки, при котором валентный

электрон переходит с нейтрального атома на ион [4, 12]. Сечение перезарядки определяется величиной обменного расщепления симметричного и антисимметричного термов. Для H_2^+ обменное расщепление равно

$$\Delta E_{\text{ex}} = 1/2 [E(2\Sigma_g^+) - E(2\Sigma_u^+)]. \quad (2.75)$$

Как впервые было показано Ландау [73] и Херрингом [66], использование для описания молекулярных состояний линейных комбинаций атомных орбиталей приводит к неправильному асимптотическому выражению для ΔE_{ex} . Правильное асимптотически разложение для энергии обменного взаимодействия протона и атома водорода в основном состоянии исследовалось в работах [74—77]. Приведем пять первых членов этого разложения:

$$E_{\text{ex}}(H_2^+) = 2Re^{-R-1} \left[1 + \frac{1}{2R} - \frac{25}{8R^2} - \frac{131}{48R^3} - \frac{3923}{384R^4} - \dots \right]. \quad (2.76)$$

При вычислении асимптотического разложения для каждого значения R оставляют только те члены, которые не больше предыдущих. Начиная с $R = 10a_0$, расчет по (2.76) совпадает с точным решением задачи [78].

При взаимодействии нейтральных молекул также может иметь место перенос электронов [79, 80]. Это происходит в тех случаях, когда потенциальные кривые, отвечающие на ∞ нейтральным молекулам A и B и ионам A^+ , B^- , в определенной области расстояний близко подходят друг к другу (в отсутствие взаимодействия кривые пересекаются.) Эффекты переноса электронов были обнаружены в исследованиях столкновений атомов щелочных металлов с молекулами галогенов, а также с рядом других молекул, обладающих значительной энергией сродства к электрону. Необходимая энергия может черпаться не только за счет начальной кинетической энергии партнеров, но и за счет процесса диссоциативной химионизации (см. обзор [80]).

Учет состояний с переносом электронов может приводить к стабилизации системы. В нулевом приближении по взаимодействию в области пересечения термов AB и A^+B^- имеет место вырождение. Волновая функция системы может быть записана как суперпозиция антисимметричных функций:

$$\psi_0 = \psi_0(AB) + \alpha\psi_0(A^+B^-), \quad (2.77)$$

где коэффициент α определяет вклад ионных состояний. Если молекула A имеет низкий потенциал ионизации, а молекула B — большое сродство к электрону, то вклад состояний с переносом заряда может существенно понизить общую энергию системы. Это способствует образованию устойчивых доперио-акцепторных комплексов [81], хотя, как показали недавние расчеты [82], наибольший вклад в энергию стабилизации таких комплексов дают

электростатические взаимодействия. Примерами таких комплексов являются хинон-гидрохинон, I_2 -бензол и др. Вклад состояний с переносом заряда в индукционную и дисперсионную энергии исследован в работе Маррела [83].

§ 3. Некоторые спектроскопические и физико-химические проявления межмолекулярных взаимодействий

3.1. Образование димеров. При малых кинетических энергиях сталкивающихся молекул они могут образовывать димеры, стабилизируемые межмолекулярными силами. Энергии связи таких димеров варьируются в широких пределах: от нескольких электронвольт в комплексах с сильной водородной связью или донорно-акцепторных комплексах до $10^{-3} \div 10^{-2}$ эВ в комплексах, образуемых атомами инертных газов и гомоядерными двухатомными молекулами из легких элементов (H_2 , N_2 , O_2 и др.). Последние комплексы стабилизируются в основном дисперсионными силами, поэтому их иногда называют ван-дер-ваальсовыми молекулами [84, 85], подчеркивая тем самым их отличие от молекул с обычной химической связью. В данном пункте мы кратко рассмотрим свойства ван-дер-ваальсовых комплексов, а также комплексов, образуемых при переходе молекулы в электронно-возбужденное состояние, в следующем пункте остановимся на свойствах комплексов с водородной связью.

Ван-дер-ваальсовы димеры. Инертный газ поглощает в области вакуумного ультрафиолета, давая характеристический линейчатый атомный спектр. Появление при низких температурах полос с колебательно-вращательной структурой является свидетельством их молекулярной природы. Интенсивность появляющихся полос пропорциональна квадрату давления газа. Такой молекулярный спектр обнаружен в случае всех инертных газов. Так, газообразный аргон, охлажденный до температуры кипения, содержит несколько процентов димера Ar_2 .

Другим способом регистрации образовавшихся димеров является электронно-резонансная спектроскопия в молекулярных пучках [86, 87], а также масс-спектрометрия димеров, конденсирующихся в сверхзвуковом пучке газа при его адиабатическом расширении из сосуда с большим давлением [88, 89].

Единственным источником стабилизации димеров, образуемых атомами инертных газов, находящимися в основном состоянии ($L = 0$, $S = 0$), служит дисперсионное взаимодействие. Потенциал взаимодействия $V(R)$ является центральным, т. е. зависит только от расстояния R между атомами. В связи с тем, что димер может вращаться как целое, колебательные уровни энергии димера определяются эффективным потенциалом $V_{\text{eff}}(R)$, вклю-

чающим центробежный потенциал:

$$V_{\text{eff}}(R) = V(R) + \frac{\hbar}{4\pi\mu} \frac{J(J+1)}{R^2}, \quad (3.1)$$

где J — угловой момент димера, μ — его приведенная масса. Качественный вид потенциала (3.1) для двухатомного димера изображен на рис. 1.4. Энергия диссоциации D_0 меньше глубины потенциальной ямы D_e на энергию нулевых колебаний:

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2}\hbar\omega_0.$$

Квантовое число ν нумерует колебательные уровни. Количество дискретных колебательных уровней определяется глубиной и формой потенциальной ямы. В работе [85] численно решалось

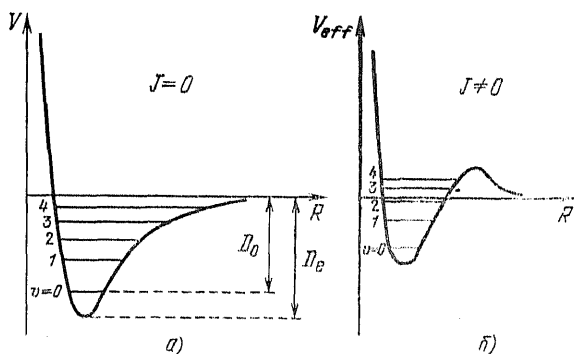


Рис. 1.4. Потенциал межмолекулярного взаимодействия двухатомного димера.

а) Вращение отсутствует, б) димер вращается с угловым моментом J .

радиальное уравнение Шредингера для вращательно-колебательного движения с эмпирическими атом-атомными потенциалами димеров Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 . Расчет для невращающегося димера ($J = 0$) показал, что в случае Ar_2 имеется 8 дискретных колебательных уровней, в случае Kr_2 — 13 уровней, Xe_2 — 21 уровень. По мере роста колебательного квантового числа ν расстояние между уровнями быстро уменьшается, т. е. имеет место сильная ангармоничность. Она обусловлена значительным отклонением формы потенциальной ямы от параболической.

При $J \neq 0$ появляется центробежный барьер. Димер теперь может находиться в метастабильном состоянии, когда энергия состояния больше суммы энергий изолированных атомов (состояния с $\nu = 3$ и 4 на рис. 1.4, б). Стогрин и Хиршфельдер [90] рассчитали в квазиклассическом приближении среднее время жизни димера в зависимости от положения метастабильного возбужден-

ного состояния. Для Ar_2 это время варьирует от 10^{-11} с у вершины барьера до 10^{10} с вдали от вершины. Столь же широк диапазон времени жизни метастабильных состояний других димеров [91]. Из-за очень малой энергии связи время жизни таких метастабильных молекул лимитируется временем между столкновениями, составляющим при $T = 300 \text{ K} \sim 10^{-10}$ с при давлении 1 атм и $\sim 10^7$ с при давлении 1 мм рт. ст.

В табл. I.12 приведены энергии связи и равновесные расстояния димеров атомов инертных газов, полученные обработкой экспериментов по рассеянию, спектроскопических и теплофизических

Таблица I.12. Энергии связи и равновесные расстояния димеров атомов инертных газов и гомоядерных молекул

Димер	D_e , эВ (D_e/k , К)	R_m , Å
He_2 [92]	$8,96 \cdot 10^{-4}$ (10,4)	2,969
Ne_2 [93]	$3,62 \cdot 10^{-3}$ (42,0)	3,102
Ar_2 [94]	$1,22 \cdot 10^{-2}$ (141,6)	3,761
Kr_2 [95]	$1,74 \cdot 10^{-2}$ (201,9)	4,007
Xe_2 [95]	$2,42 \cdot 10^{-2}$ (280,8)	4,362
$\text{Ar}-\text{H}_2$ [84]	$6,47 \cdot 10^{-3}$ (75,08)	3,94
$\text{Ar}-\text{N}_2$ [97]	$9,67 \cdot 10^{-3}$ (112,2)	3,90
$(\text{H}_2)_2$ [102]	$3,11 \cdot 10^{-3}$ (36,4)	3,0
$(\text{N}_2)_2$ ¹⁾ [105a]	$7,77 \cdot 10^{-3}$ (90,2)	4,17
$(\text{O}_2)_2$ ²⁾ [104]	$1,20 \cdot 10^{-2}$ (139,3)	3,5

¹⁾ Согласно расчетным данным [105a] с изотропным потенциалом.
²⁾ Значение D_e получено из приведенной в [104] энергии диссоциации D_0 при предположении о равенстве энергии нулевых колебаний в комплексах Ar_2 и $(\text{O}_2)_2$

данных. Из таблицы видно, что энергия образования даже наиболее стабильного димера Xe_2 на два порядка меньше энергий типичных химических связей ($3 \div 5$ эВ). Равновесные расстояния в димере существенно больше длин химических связей ($1 \div 1,5$ Å).

В настоящее время имеются экспериментальные доказательства существования устойчивых димеров, образуемых с участием химически связанных молекул. Это $\text{H}_2 - \text{Ar}$ (Kr , Xe) [96]; $\text{N}_2 - \text{Ar}$ [97]; $\text{HCl} - \text{Ar}$ [98, 99]; $\text{FCl} - \text{Ar}$ [100]; $(\text{H}_2)_2$ [101, 102]; $(\text{O}_2)_2$ [103, 104]; $(\text{N}_2)_2$ [105]; $(\text{NO})_2$ [106, 107]; $(\text{CO}_2)_2$ [108, 109] и многие другие.

Потенциал взаимодействия таких димеров существенно анизотропен, т. е. зависит от взаимной ориентации мономеров. Наиболее простой вид имеет потенциал взаимодействия атома с двух-

атомной молекулой $V(R, \xi, \theta)$ [112], где R — расстояние от атома до центра массы молекулы, ξ — координата смещения ядер молекулы от положения равновесия вследствие колебаний, θ — угол, образуемый осью молекулы с линией, соединяющей атом с центром массы молекулы. Потенциал $V(R, \xi, \theta)$ может быть разложен в ряд по полиномам Лежандра:

$$V(R, \xi, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(R, \xi) P_n(\cos \theta). \quad (3.2)$$

Для гомоядерных молекул разложение (3.2) содержит только четные полиномы Лежандра. Обычно для обработки эксперимента достаточно только двух членов (см. пункт 1.7 гл. V):

$$V(R, \xi, \theta) = V_0(R, \xi) + V_2(R, \xi) P_2(\cos \theta). \quad (3.3)$$

Анизотропия потенциала (3.3) и ее влияние на спектры димеров подробно исследованы для димеров H_2 (D_2) — Ar (Kr, Xe), N_2 — Ar [96, 97, 110]. Изучение вращательно-колебательного спектра димера H_2 — Ar указывает на почти свободное внутреннее вращение молекулы H_2 в димере. Наблюдается расщепление некоторых линий, свидетельствующее о наличии небольших барьеров внутреннего вращения из-за анизотропии межмолекулярного потенциала. Несмотря на то, что параметры потенциала димера N_2 — Ar близки к параметрам потенциала H_2 — Ar (см. табл. I.12), барьеры для внутреннего вращения в димере N_2 — Ar значительно выше. В результате при 87 К около 20% димеров N_2 — Ar находятся в виде полужесткой конформации с большой амплитудой колебаний, а в остальных 80% имеет место заторможенное вращение молекулы N_2 [84].

Спектр гомоядерных молекул (H_2 , N_2 , O_2 и др.) характеризуется отсутствием инфракрасного дипольного поглощения. При сближении молекул в процессе столкновения межмолекулярное взаимодействие индуцирует в них дипольный момент. Это приводит к появлению с ростом давления индуцированных столкновениями широких диффузных полос поглощения в инфракрасной области при всех температурах. При низких температурах на эти полосы накладываются дополнительные характерные для димеров дискретные линии с интенсивностью, зависящей от квадрата плотности газа.

Одним из первых спектроскопических исследований ван-дер-ваальсовых димеров явилась работа Ватанабэ и Уэлша [101], в которой была обнаружена вращательно-колебательная структура димера $(H_2)_2$ при 20 К; о последующих исследованиях см. в [102]. Энергия связи димера очень мала (см. табл. I.12). Вследствие большой энергии нулевых колебаний потенциальная яма содержит только одно связанное состояние с $v = 0$. Энергия диссоциации димера составляет всего $3,11 \cdot 10^{-4}$ эВ (3,61 К), что

в $\sim 1,5 \cdot 10^4$ раз меньше энергии диссоциации молекулы H_2 . Среднее расстояние между молекулами в димере, определенное по вращательно-колебательному спектру, составляет $\sim 4,4 \text{ \AA}$, что значительно больше равновесного расстояния $R_m \approx 3,0 \text{ \AA}$, определяемого по минимуму потенциальной кривой. Расхождение объясняется большой амплитудой колебаний легких молекул H_2 вдоль слабой межмолекулярной связи.

Стабильные димеры $(\text{N}_2)_2$ наблюдались в газовой фазе при 77 К [104]. Их инфракрасный спектр хорошо изучен. Тем не менее экспериментальные данные не позволили сделать однозначного заключения о строении димера. Недавно в работе [105a] были проведены прецизионные расчеты потенциальной поверхности димера. Из результатов расчетов следует, что наиболее устойчивой должна быть не перпендикулярная Т-конформация, как это принято было считать, исходя из определяющей роли квадруполь-квадрупольных взаимодействий, а наклонная. Последнее обусловлено вкладом короткодействующих взаимодействий. Величина минимума составляет, согласно [105a], $1,55 \cdot 10^{-2}$ эВ, а равновесное расстояние $R_m = 3,5 \text{ \AA}$. Данные для изотропного потенциала, усредненного по взаимным ориентациям молекул N_2 , приведены в табл. I.12.

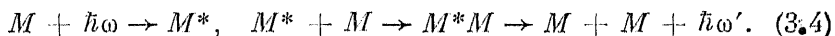
Существование димера $(\text{O}_2)_2$ было постулировано Льюисом [111] более 50 лет назад для объяснения аномалии в магнитных свойствах жидкого кислорода. Льюис предположил, что димер стабилизируется слабой химической связью, образуемой спаренными валентными электронами молекул O_2 (в основном состоянии ${}^3\Sigma_g^-$ молекула O_2 триплетна). Последующие многочисленные исследования в жидкой фазе не привели к убедительному доказательству существования $(\text{O}_2)_2$. Прямое доказательство существования димера $(\text{O}_2)_2$ в газовой фазе было получено в работе Дянова-Клюкова и Малкова [103]. Спектр поглощения газообразного сжатого кислорода сравнивался со спектром поглощения кислорода, адсорбированного в кристалле (кластрат), с включением молекул O_2 по одной в полости кристаллической решетки гидрохинона на расстояниях, исключаящих их тесные контакты ($\sim 8 \text{ \AA}$). Было показано, что наблюдающаяся в сжатом газе полоса 5769 \AA , трактуемая как переход $2^3\Sigma_g^- \rightarrow 2^1\Delta_g$ в димере $(\text{O}_2)_2$, полностью отсутствует в кластрате, в то время как эта полоса отчетливо проявляется в газообразном O_2 при плотностях, меньших плотности O_2 в кластрате.

Анализ вращательно-колебательных спектров $(\text{O}_2)_2$ [84, 104] дает равновесное расстояние между центрами масс молекул O_2 $R_m = (3,5 \pm 0,2) \text{ \AA}$, а энергию диссоциации $D_0 = 9,33 \cdot 10^{-3}$ эВ (103,3 К). Малая величина энергии диссоциации (очень близкая к $D_0 = 9,53 \cdot 10^{-3}$ эВ для Ar_2) и большое равновесное расстояние, исключаящее заметный вклад обменных взаимодействий, указы-

вают на ван-дер-ваальсов характер связи в димере $(O_2)_2$. Тонкая структура инфракрасного спектра $(O_2)_2$ имеет общие черты со спектром $N_2 - Ar$, что свидетельствует о заторможенности внутренних вращений молекул O_2 в димере.

Еще выше барьеры для внутренних вращений в димере $(CO_2)_2$. Большая величина квадрупольного момента молекулы CO_2 (см. табл. I.1) приводит к жесткой равновесной Т-конформации димера [108]. Вид равновесной конформации определяют в основном электростатические квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Разница в значениях квадруполь-квадрупольных взаимодействий на среднем расстоянии 4,1 Å между линейной и Т-конформациями составляет $8,29 \cdot 10^{-2}$ эВ [84].

Эксимеры. Возбужденная молекула может образовывать димер, взаимодействуя с молекулой, находящейся в основном состоянии. Молекулы, не образующие димеры в основном состоянии, в возбужденном состоянии вследствие увеличения реакционной способности могут образовывать устойчивые димеры. Такие возбужденные димеры, распадающиеся при переходе в основное состояние, называют *эксимерами*¹⁾. Схематически этот процесс может быть записан в виде трех последовательных элементарных актов:



Явление образования эксимеров в растворах красителей исследовано достаточно давно [112, 113]. Классическим примером является люминесценция раствора пирена. Увеличение концентрации разбавленного раствора пирена в этаноле не влияет на спектр поглощения, что свидетельствует об отсутствии явления образования димеров (последнее подтверждают и эксперименты, проводимые при низких температурах), спектр же флуоресценции качественно меняется: фиолетовая электронно-колебательная полоса переходит в более длинноволновую синюю бесструктурную полосу [114] (рис. I.5). Кривая 2 на рисунке указывает на эксимерное происхождение флуоресценции. Согласно [115], время жизни эксимера пирена составляет $4 \cdot 10^{-8}$ с, что на порядок меньше времени жизни флуоресцентного возбужденного состояния мономера, составляющего $\sim 3,4 \cdot 10^{-7}$ с.

Ряд молекул образуют как эксимеры, так и димеры, остающиеся стабильными при электронном возбуждении. Равновесные конформации возбужденного димера и эксимера в твердой фазе могут быть различны вследствие стерических затруднений. Отличительной особенностью спектра флуоресценции эксимера является широкая бесструктурная полоса. Так, спектр флуоресценции

¹⁾ Эксимеры, состоящие из молекул разной природы, в химической литературе принято называть *эксиплексами*. Эксиплексы часто распадаются безызлучательно.

антрацена в жестких стеклах содержит две полосы: одну эксимерную без колебательной структуры и с большим временем жизни, другую — относящуюся к флуоресценции возбужденного димера и расположенную на коротковолновом краю спектра. Эта полоса имеет колебательную структуру и характеризуется малым временем жизни флуоресцентного состояния.

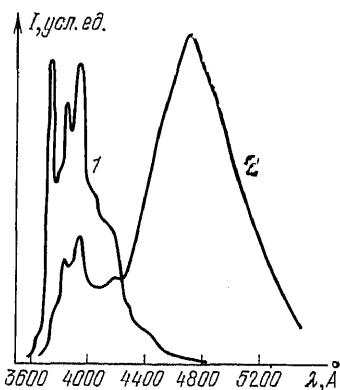


Рис. 1.5. Зависимость интенсивности флуоресценции раствора пирена в этаноле при комнатной температуре от длины волны при двух концентрациях, свидетельствующая об образовании эксимера [114].

1 — концентрация пирена $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2 — концентрация $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

экспериментальных данных по эксимерной люминесценции кристалла пирена в широком диапазоне температур ($4 \div 353$ К) приводит к полуэмпирическому потенциалу (в электронвольтах)

$$V(R) = 6,36 - 140,8/R^3,$$

где R — в ангстремах.

Величина смещения (по отношению к мономеру) энергии возбужденного состояния в эксимере и в димере с резонансной энергией взаимодействия может быть очень велика. Для перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3u}$ в димере антрацена смещение центра тяжести полосы поглощения достигает 1700 см^{-1} (0,21 эВ) [119].

В последние годы значительный интерес проявляется к изучению эксимеров, образуемых возбужденными атомами инертных газов. В возбужденном состоянии атомы инертных газов значительно более активны, чем в основном. Перевод электропа из

времени жизни флуоресцентного состояния. Разница во времени жизни происходит вследствие различной пространственной структуры: флуоресцентные переходы в эксимере дипольно запрещены, в возбужденном димере — разрешены [116].

В недавней работе [117] получено непосредственное доказательство наличия эксимерной флуоресценции антрацена в жидких растворах. Концентрированный раствор антрацена освещался пикосекундным лазером. Зафиксировано четкое совпадение кривой времени нарастания флуоресценции эксимера со временем спада флуоресценции мономера.

В эксимере, так же как и в возбужденном димере из одинаковых молекул, главный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия дает резонансное взаимодействие (см. пункт 2.3), медленно спадающее с расстоянием ($\sim 1/R^3$). Проведенная в работе [118] обработка

заполненной оболочки (np)⁶ на незаполненную $(n + 1)s$ -оболочку приближает свойства возбужденного атома инертного газа к свойствам атома щелочного металла, расположенного в Периодической таблице Менделеева сразу за рассматриваемым атомом. Особенно большой устойчивостью обладают эксимеры (эксиплексы) атомов инертных газов с галогенами. Энергия образования последних достигает значений ~ 5 эВ, что превышает энергии химических связей многих стабильных соединений. В табл. I.13 приведены равновесные расстояния и глубина потенциальной ямы эксимеров ксенона с атомами галогенов. Увеличение равновесного расстояния коррелирует с уменьшением энергии связи.

Таблица I.13. Равновесные расстояния и глубина потенциальной ямы эксимеров ксенона с атомами галогенов [120]

Эксимер	Xe * F	Xe * Cl	Xe * Br	Xe * I
$R_m, \text{Å}$	2,49	2,94	2,96	3,31
$D_e, \text{эВ}$	5,3	4,5	4,3	4,1

На эксимерах атомов инертных газов в настоящее время созданы мощные лазеры, работающие в видимом и ультрафиолетовом диапазонах ($\lambda = 5600 \div 1700 \text{ Å}$). Эксимерные лазеры обладают очень высокими выходными параметрами в связи с благоприятными условиями для создания инверсной заселенности и высокой эффективностью преобразования вводимой энергии электронного пучка в энергию эксимеров [121].

3.2. Водородная связь.

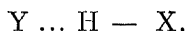
Классификация и свойства комплексов с водородной связью. Уже сравнительно давно было известно, что ряд соединений, например спирты, фенолы, амины, образуют устойчивые ассоциаты, следствием чего являются повышенные значения температур плавления и кипения, «аномалии» в растворимости и давлении насыщенного пара. Другие соединения, например углеводороды, ассоциатов не образуют. Характерным для ассоциирующихся соединений является наличие функциональных групп типа OH и NH. Замена атома H в этих функциональных группах на метильный CH_3 или другой подобный радикал приводила к исчезновению аномальных свойств.

Эти факты наводили исследователей на мысль о необходимости приписать атому H, химически связанному с электроотрицательным атомом (O, N), способность образовывать связь с расположенным рядом атомом другой молекулы либо другой функциональной группой этой же молекулы, Первое четкое представление о водо-

родной связи в ассоциатах воды было сформулировано в рамках классической теории валентности Льюиса в работе Латимера и Радебуша [122]: «Вода... обнаруживает почти одинаковые тенденции как к отдаче, так и к присоединению водорода... Свободная электронная пара одной молекулы воды в состоянии притягивать водород, удерживаемый парой электронов другой молекулы, так что обе молекулы оказываются связанными вместе».

Дальнейшее развитие физических методов исследования позволило получить дополнительные доказательства существования водородной связи и более полно изучить ее свойства. Результаты рентгеноструктурного анализа, дополненные нейтронографическими исследованиями, дали сведения о равновесной геометрии комплексов с водородной связью. Ценная информация об их электронной структуре получена благодаря спектроскопическим исследованиям, в частности ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния. Все эти данные систематизированы в большом количестве обзоров и книг; среди них см. [123—130]. Ниже мы коротко остановимся на характерных чертах водородной связи и обсудим современные представления о роли различных типов межмолекулярных сил в образовании водородной связи.

В комплексах с водородной, или Н-связью, как ее часто называют для краткости, атом Н играет роль мостика, связывающего атомы X и Y, что схематически может быть представлено как



В качестве атомов Y и X обычно выступают электроотрицательные ¹⁾ атомы O, N, F, Cl и S. Связь H — C может образовывать водородный мостик лишь в случае, когда атом C соединен с сильно электроотрицательной группой, как, например, в цианистом водороде (H — C ≡ N) или хлороформе (H — CCl₃).

Водородная связь подразделяется на *внутримолекулярную* и *межмолекулярную*. В свою очередь межмолекулярная Н-связь может быть подразделена на *Н-связь средней прочности*, образуемую нейтральными молекулами, и *сильную ионную Н-связь*.

Нейтральная межмолекулярная Н-связь типична для растворов спиртов, фенолов, карбоновых кислот, аминов, амидов, она во многом определяет свойства льда и кристаллогидратов, а также многих органических кристаллов. Благодаря Н-связи молекулы образуют прочные димеры и полимеры. Так, спирты в жидкой и твердой фазах содержат цепочечные или кольцевые полимеры.

¹⁾ *Электроотрицательностью* атома называют условную величину, характеризующую способность атома присоединять электрон. Имеется несколько различных определений электроотрицательности (по Малликену, по Полингу), дающих близкие ряды относительных значений. По Полингу атомам могут быть приписаны следующие значения электроотрицательности (в скобках): Li (1), H (2,1), C (2,5), I (2,5), Cl (3,0), N (3,0), O (3,5), F (4).

Карбоновые кислоты в газах и жидкостях существуют в основном в виде димеров $(RCOOH)_2$, фтористый водород даже в газовой фазе образует циклические комплексы $(HF)_6$ (рис. 1.6). В табл. 1.14

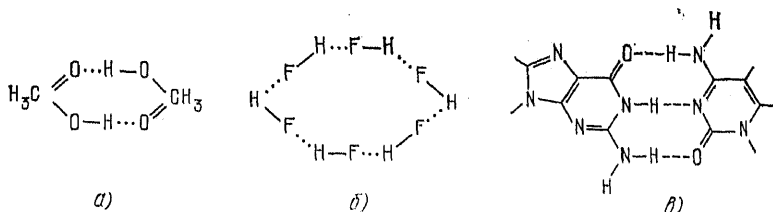


Рис. 1.6. Комплексы Н-связью:

а) Димер уксусной кислоты, б) гексамер фтористого водорода, в) бициклический димер, образуемый гуанином и цитозином в ДНК

приведены данные по температуре кипения и теплоте испарения для нескольких жидкостей. В последнем столбце для сравнения указаны энергии образования димеров. Видна четкая корреляция между величиной прочности Н-связи, температурой кипения и теплотами испарения. Сероводород, гомологически тождественный воде, несмотря на в два раза больший молекулярный вес, кипит при значительно меньшей температуре, чем вода. Для

Таблица 1.14. Значения температуры кипения и теплоты испарения для ряда соединений с различной энергией Н-связи

Соединение	Молекулярная масса	Температура кипения, К	Теплота испарения при $T_{кип}$, ккал/моль	ΔE димера, ккал/моль
H_2O	18	373	9,72	5,0
NH_3	17	240	5,57	2,7
H_2S	34	212	4,50	0,7
CH_4	16	112	2,21	0

последней в отсутствие Н-связи температура плавления, по приближенным оценкам, должна была бы быть не $0^\circ C$, а около $-100^\circ C$, а температура кипения примерно $-80^\circ C$, т. е. образование Н-связей в воде приводит к повышению температуры кипения на $180^\circ C$.

Столь же характерными являются повышенные значения диэлектрической проницаемости ϵ материалов с Н-связями. Для этих материалов величина диэлектрической проницаемости, рассчитываемая исходя из значений дипольных моментов мономеров, оказывается значительно меньше экспериментальных значений. Типичными примерами являются цианистый водород ($\epsilon = 95$), вода

($\epsilon = 80$), метанол ($\epsilon = 33$), значения приведены при температуре 20 °С.

Энергия Н-связи средней прочности для различных комплексов варьирует в пределах 1 ÷ 15 ккал/моль, что более чем на порядок превышает энергии связи ван-дер-ваальсовых димеров и в то же время более чем на порядок меньше энергий химических связей. Длина Н-связи, определяемая как расстояние между атомами X и Y, составляет 2,7 ÷ 3,0 Å, что, если учесть, что между атомами X и Y находится атом Н, существенно меньше равновесных расстояний в ван-дер-ваальсовых димерах. Положение протона определяется минимумом потенциальной кривой. Последняя может иметь два минимума, но всегда асимметрична (рис. I.7, а),

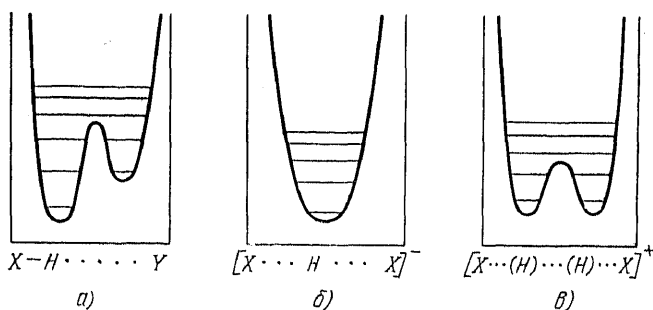


Рис. I.7. Потенциальные кривые Н-связи.

а) Асимметричная нейтральная Н-связь, б) и в) симметричная ионная Н-связь.

т. е. протон расположен ближе к атому X. Изображенное на рисунке удвоение колебательных уровней отвечает случайному вырождению, когда третий и четвертый уровни левой ямы близки по энергии первому и второму уровням правой ямы.

Форма потенциальной кривой определяет расположение колебательных уровней Н-комплекса, а следовательно, и его инфракрасный спектр (теоретическое изучение динамики водородной связи было начато в работах Степанова [131] и Соколова [132, 133], см. также [126, 134—136]). В результате межмолекулярного взаимодействия происходит смещение спектра ИК-поглощения и изменение интенсивности. Последняя может во много раз превышать интенсивность соответствующей полосы в мономере. Опыт показывает, что смещение частоты полосы всегда происходит в длинноволновую область. Так, характеристическая частота валентных колебаний группы ОН в *n*-бутиловом спирте, растворенном в CCl_4 , при малых концентрациях расположена в области $\sim 3630 \text{ см}^{-1}$. С увеличением концентрации спирта появляется широкая интенсивная полоса, максимум которой сдвинут в сторону длинных

волн на $\Delta\nu \approx 250 \text{ см}^{-1}$ [137]. Сдвиг и сильное уширение полос поглощения, наблюдаемые как в ИК-, так и в комбинационных спектрах, являются характерными признаками образования Н-связи средней прочности; относительно слабых Н-связей см. ниже.

Помимо изменений в спектрах взаимодействующих молекул, в ИК-спектре комплекса появляются новые частоты, обусловленные колебаниями молекул как целого друг относительно друга. В спектре димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ это частоты в области $150\text{--}225 \text{ см}^{-1}$.

Специфической чертой комплексов с Н-связью является линейная геометрия водородного мостика $\text{Y} \cdots \text{H} - \text{X}$. Другие конформации оказываются энергетически значительно менее выгодны. Так, для димера $(\text{HF})_2$ линейная конформация с точечной симметрией $\text{C}_{\infty\text{v}}$ имеет энергию связи на $2,0$ ккал/моль ниже, чем циклическая с симметрией $\text{C}_{2\text{h}}$, в то время как для комплекса $(\text{LiF})_2$, получаемого заменой атома Н на атом Li, циклическая конформация имеет энергию значительно более низкую, чем линейная [140]. Вследствие большой величины энергии химической связи Н — Х, энергетические затраты на ее растяжение в комплексах с Н-связью средней прочности не могут быть компенсированы выигрышем в энергии при образовании комплекса, поэтому изменения длин связей Н — Х незначительны. Подчеркнем, что такая ситуация имеет место только в комплексах с Н-связью средней прочности, в случае сильной Н-связи картина иная.

При образовании Н-связи происходит существенное перераспределение электронной плотности. При этом на протоне, участвующем в образовании Н-связи, согласно данным ЯМР, всегда имеет место уменьшение электронной плотности. Расчеты методом самосогласованного поля позволяют получить карты электронной плотности $\rho(\mathbf{R})$. Наглядное представление об изменении электронных оболочек молекул при образовании Н-связи дает анализ разностной интегральной электронной плотности $\Delta\rho(z)$ вдоль линии, проходящей через водородную связь:

$$\Delta\rho(z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \Delta\rho(\mathbf{R}) dx dy; \Delta\rho(\mathbf{R}) = \rho_{\text{AB}}(\mathbf{R}) - [\rho_{\text{A}}(\mathbf{R}) + \rho_{\text{B}}(\mathbf{R})]. \quad (3.5)$$

На рис. 1.8 приведены интегральные распределения электронной плотности $\rho(z)$ и $\Delta\rho(z)$ для димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ [138]. Видно, что на атоме Н, образующем водородную связь, электронная плотность уменьшилась, а на атомах О увеличилась. Имеет место взаимная поляризация, причем изменение электронной плотности происходит во всей области комплекса, а не только на фрагменте $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$.

Наиболее прочные водородные связи образуются при взаимодействии иона с молекулой, содержащей функциональные группы ОН,

NH, FH. Такие связи называют *сильными водородными связями*, энергия их разрыва составляет $20 \div 60$ ккал/моль, т. е. близка к энергии химической связи. В табл. I.15 приведены энергии связи и равновесные расстояния для нескольких комплексов с ионной

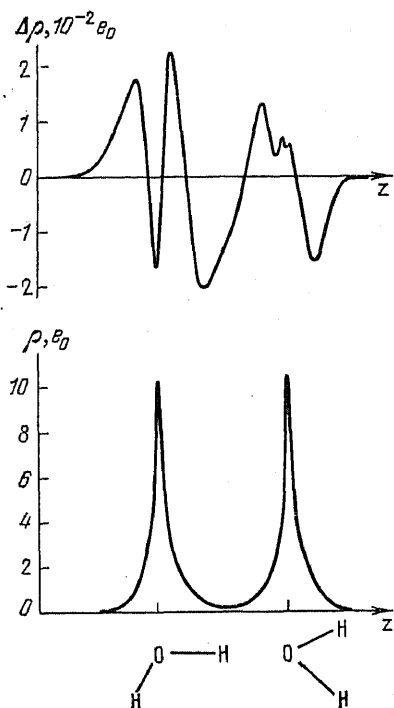


Рис. I.8. Изменение распределения электронной плотности $\Delta\rho(z)$ при образовании димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ и интегральное распределение электронной плотности $\rho(z)$ в центральной плоскости димера ($y = 0$) по Шустеру [138].

e_0 — величина заряда электрона.

Некоторые исследователи относят к комплексам со слабой Н-связью димеры, образуемые полярными молекулами HCl, H_2O с атомами инертных газов либо с неполярными молекулами типа N_2 , C_2H_2 , C_2H_4 [138]. Подобные димеры характеризуются энергиями образования порядка $0,1 \div 1$ ккал/моль и равновесными расстояниями $R_{\text{HY}} \approx 3 \div 3,5$ Å. Существенный вклад в стабилизацию этих комплексов дают дисперсионные взаимодействия. Все это

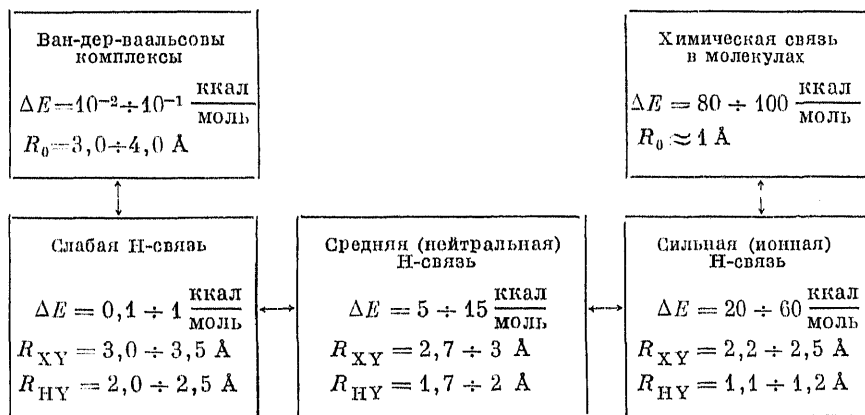
Обращают на себя внимание малые расстояния между атомами X и Y (исключение составляет лишь комплекс $\text{Cl}^- \cdots \text{HOH}$). Геометрия Н-связи во всех комплексах (опять же исключая $\text{Cl}^- \cdots \text{HOH}$) линейна. Потенциальная кривая может быть асимметрична, как и в случае нейтральной Н-связи средней прочности, либо симметрична. Первые три комплекса в табл. I.15 характеризуются симметричной Н-связью ($R_{\text{NH}} = R_{\text{HY}}$). Наличие симметричной Н-связи не обязательно означает, что протон находится посередине между атомами X и Y, как на рис. I.7, б. Потенциальная кривая может обладать двумя эквивалентными минимумами (рис. I.7, в).

В комплексах с сильной Н-связью равновесная геометрия мономера существенно изменяется. В симметричных Н-связях мы уже не можем различать исходные мономеры, протон как бы обобществляется. Поскольку и величина энергии Н-связи в таких комплексах порядка химической, их следует рассматривать как единые химические образования, замыкая тем самым связующую цепочку от ван-дер-ваальсовых молекул к химически связанным молекулам.

Таблица 1.15. Энергии образования и равновесные расстояния в комплексах с ионной Н-связью [138]

Комплекс	ΔE , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	R_{XY} , Å	R_{HX} , Å
$[F \cdots H \cdots F]^-$	60,2	2,22	1,41
$[H_2O \cdots H \cdots OH_2]^+$	32—36	2,36	1,48
$[HF \cdots H \cdots FH]^+$	30,7	2,26	1,43
$F^- \cdots HON$	23,3	2,41	0,96
$Cl^- \cdots HON$	13,4	3,31	0,96

сближает комплексы со слабой водородной связью с рассмотренными в предыдущем пункте ван-дер-ваальсовыми димерами, замыкая упомянутую выше связующую цепочку с другой стороны, а именно:



Свойства комплексов со слабой Н-связью исследовались в работах Кимельфельда с соавторами [170, 171] и Тьхадзе с соавторами [172, 173] в сжиженных газах. Было обнаружено, что низкочастотный сдвиг полос ИК-поглощения (например, ν_{NH}) наблюдается всегда, в то же время уширение полос, столь характерное для Н-связи средней прочности, обычно отсутствует.

До сих пор мы рассматривали комплексы с межмолекулярной Н-связью. Существует большое количество соединений с Н-связью, образуемой между двумя группами одной и той же молекулы. *Внутримолекулярная Н-связь* является одним из важнейших факторов, определяющих равновесные конформации биогорганических соединений: белков, полипептидов, сахаров и других веществ из живых тканей. В отличие от межмолекулярных, внутримолекулярные Н-связи образуются при определенном про-

странственном расположении функциональных групп в молекуле. Можно выделить два типа внутримолекулярных Н-связей [138]. Первый тип (рис. 1.9, а) включает Н-связи, образуемые функциональными группами, разделенными по крайней мере одним sp^3 -гибридизованным атомом С, препятствующим π -электронной делокализации между взаимодействующими группами. Этот тип связи характерен для протеинов и пептидов. По своим характеристикам (за исключением геометрии) он близок к межмолекулярной Н-связи, хотя энергия Н-связи несколько ниже, чем соответствующая межмолекулярная.

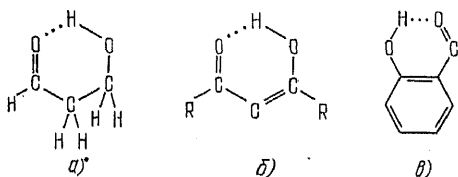


Рис. 1.9. Различные типы внутримолекулярной Н-связи.

Второй тип внутримолекулярных Н-связей (рис. 1.9, б, в) реализуется в соединениях с плоскими π -электронными структурами, осуществляющими как бы «обратную связь» между взаимодействующими функциональными группами. Такие связи существенно прочнее их межмолекулярных аналогов.

Сравнительные проявления внутримолекулярной и межмолекулярной Н-связей сопоставлены в табл. 1.16. Отсутствие ассоциатов в случае соединений с внутримолекулярной Н-связью приводит к тому, что ряд их свойств не обнаруживает отклонений от нормы. С другой стороны, имеющие место проявления внутримолекулярной Н-связи, как, например, смещения полос в ИК-спектрах, сохраняются в растворах при самых низких концентрациях.

Природа Н-связи. Подобно тому как природа химической связи была выявлена только после создания квантовой теории валентности, выяснение природы водородной связи также потребовало применения квантовомеханических методов расчета. Количество работ, посвященных квантовомеханическому расчету комплексов с Н-связью, очень велико. Применяемые методы расчета описаны в гл. III. Они, естественно, те же, что и для других межмолекулярных комплексов. Первоначально качественные выводы делались на основе расчета только водородного мостика $Y \cdots H - X$. Однако вследствие возмущающего влияния остальных частей молекулы на выделенный фрагмент такие расчеты очень грубы. Так, согласно [139], энергия электростатического взаимодействия E_{el} , рассчитанная для фрагмента $O \cdots H - O$, вдвое больше, чем получаемая в расчете димера $(H_2O)_2$. Появление быстродействующих ЭВМ сделало возможным проведение расчетов с учетом всех электронов комплекса. Анализ результатов таких расчетов содержится в работах [138, 140—142].

Очень полезным для выяснения природы водородной связи является выделение в энергии взаимодействия относительного вклада различных типов взаимодействий. Схема разбиения энергии межмолекулярного взаимодействия на отдельные вклады при расчете методом самосогласованного поля (ССП) (см. Приложение II, § 2) была развита Морокумой в работе [143] и усовершенствована в работе [144]. Полная энергия взаимодействия E_{int} (ССП) представляется в виде суммы

$$E_{int}(\text{ССП}) = E_{el} + E_{ex} + E_{ind} + E_{ct} + E_{mix}. \quad (3.6)$$

Смысл энергий электростатической E_{el} , обменной E_{ex} и индукционной E_{ind} ¹⁾ разъяснен выше, в § 2, дисперсионная энергия

Таблица I. 16. Сравнительная характеристика проявлений внутри- и межмолекулярной Н-связей по отношению к соединениям, не образующим Н-связь [124]

Свойства	Соединения с внутримолекулярной Н-связью	Соединения с межмолекулярной Н-связью
Молекулярная масса	нормальная	повышена
Вязкость	понижена	повышена
Температура плавления	нормальная	повышена
Температура кипения	нормальная	повышена
Диэлектрическая проницаемость: а) в твердой фазе б) в жидкой фазе	нормальная зависит от формы молекулы	выше нормальной зависит от формы молекулы
Дипольный момент	ниже векторной суммы дипольных моментов мономеров	выше
Геометрия Н-связи	обычно нелинейна	обычно линейна
Колесательный спектр: а) валентные колебания связи X — Н, ν_3 б) деформационные колебания связи в) интенсивность полосы ν_3	длинноволновый сдвиг коротковолновый сдвиг возрастает	длинноволновый сдвиг коротковолновый сдвиг значительно возрастает
г) зависимость от агрегатного состояния	незначительная	значительная
Электронный спектр	сдвиг полосы поглощения	сдвиг полосы поглощения

¹⁾ Во многих работах индукционную энергию называют поляризационной и обозначают E_{pol} .

в приближении ССП не может быть определена. E_{ct} — энергия переноса заряда, находящаяся как вклад, отвечающий переносу электронов с занятых орбиталей молекулы A на вакантные орбитали молекулы B . E_{mix} определяется как разность полной энергии взаимодействия и суммы четырех предыдущих вкладов.

Таблица I.17. Вклады в энергию (в ккал/моль) взаимодействия димеров с Н-связью средней прочности

Димер	E_{int}^A	E_{el}^1	E_{ex}	E_{ind}	E_{ct}	E_{disp}	E_{mix}	E_{int}^{tot}
$(H_2O)_2$ [140]	2,88	-7,5	6,2	-0,6	-2,4	—	-0,5	-4,7
$(H_2O)_2$ [58]	2,86	-7,1	4,9	-1,6	—	-1,5	—	-5,3
$(HF)_2$ [140]	2,71	-6,6	4,5	-0,4	-3,2	—	-0,3	-5,94
$H_3N - HF$ [140]	2,68	-25,6	16,0	-2,0	-4,1	—	-0,7	-16,3

¹⁾ E_{el} уменьшена на масштабный множитель 0,71 для $(H_2O)_2$ и 0,8 для $(HF)_2$, приводящий расчетный дипольный момент мономера к экспериментальному.

В табл. I.17 приведены вклады в энергию взаимодействия нескольких типичных комплексов с Н-связью средней прочности. Наибольший вклад в энергию происходит за счет E_{el} и E_{ex} . Поскольку обменное отталкивание в значительной степени компенсирует электростатическое притяжение, существенной для стабилизации комплекса является энергия переноса заряда E_{ct} , а для комплекса $H_3N - HF$ и индукционная энергия. Перенос заряда для $(H_2O)_2$ и $H_3N - HF$ идет в основном по σ -орбиталям (переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$), вклад электронов на π -орбиталях ничтожен¹⁾. Для $(HF)_2$ вклад в E_{ct} дает переход $\pi \rightarrow \sigma^*$. Несмотря на довольно значительную величину вклада в энергию от членов с переносом заряда, получаемую при расчетах методом ССП, фактический перенос заряда с одной молекулы на другую очень мал и составляет обычно величину порядка нескольких процентов от заряда электрона. Несколько меньшее значение E_{el} для $(HF)_2$ по сравнению с $(H_2O)_2$ компенсируется меньшим обменным отталкиванием и большим вкладом энергии переноса заряда, в результате энергия связи $(HF)_2$ больше, чем $(H_2O)_2$. Максимальная энергия связи — у комплекса $H_3N - HF$, что отвечает максимальной E_{el} . Следует отметить, что значения E_{el} не коррелируют со значениями дипольных моментов мономеров: $H_2O - 1,85D$, $HF - 1,83D$, $NH_3 - 1,47D$. Это означает, что при равновесном расстоянии в димере учет диполь-дипольного члена взаимодействия явно

¹⁾ К π -орбиталям в данном случае относят орбитали, антисимметричные относительно плоскости комплекса.

недостаточен, вклад квадруполей и высших мультиполей существенно меняет картину.

В большинстве комплексов с Н-связью значение E_{el} коррелирует с величиной энергии связи комплекса [141]. Отсюда, однако, не следует делать вывода о доминирующей роли E_{el} в устойчивости Н-комплексов, поскольку отмеченная корреляция связана с компенсацией различных вкладов. Более того, если сравнивать в сумме (3.6) не первое слагаемое и сумму остальных, а сумму первых двух и сумму оставшихся, то получим

	$E_{el}+E_{ex}$	$E_{ind}+E_{ct}+E_{mix}$	E_{int}^{tot}
$(H_2O)_2$	-1,3	-3,5	-4,7
$(HF)_2$	-2,1	-3,9	-5,94
H_2N-HF	-9,6	-6,8	-16,3

Отсюда видна важность для стабилизации комплексов не только E_{el} , но и остальных типов взаимодействий.

В заключение этого пункта остановимся на вопросе: в чем заключается уникальность Н-связи, если таковая вообще имеется?

С точки зрения энергетических характеристик комплексы с Н-связью не обладают никакими преимуществами по сравнению с другими молекулярными комплексами со средней и сильной связью. Более того, в случаях, когда могут быть образованы две альтернативные конформации, образование комплексов с Н-связью часто оказывается энергетически менее выгодно, чем комплексов без Н-связи [146, 147, 141] (табл. I.18). Относительные вклады различных типов взаимодействий в энергию комплексов с Н-связью примерно такие же, как и в энергию донорно-акцепторных комплексов.

Таблица I.18. Сравнительная устойчивость различных конформаций комплексов с Н-связью и без Н-связи

Конформация	$R_m, \text{Å}$	$\Delta E, \text{ккал/моль}$
$HOH \dots OCO$ [141]	$R_{OO} = 3,1$	-3,04
$H_2O \dots CO_2$ [141]	$R_{OC} = 2,65$	-5,62
$ClF \dots HF$ [140]	$R_{FF} = 2,78$	-2,5
$FCl \dots FH$ [140]	$R_{ClF} = 2,73$	-3,2

Спецификой нейтральной Н-связи следует считать образование водородного мостика $Y \cdots H - X$, содержащего умеренно полярную и сильную химическую связь $H - X$. Наличие протона в области связи препятствует более тесному сближению электроотрицательных атомов Y и X , вследствие чего энергия связи оказывается меньше, чем в донорно-акцепторных комплексах типа $H_3N - BH_3$, $OC - BH_3$, и способствует линейности Н-связи, так как другие геометрии оказываются энергетически невыгодными.

Комплексы с сильной ионной Н-связью не обладают специфическими чертами комплексов с нейтральной Н-связью. Их энергии велики и сравнимы с энергиями донорно-акцепторных комплексов, а конформации мономеров могут быть достаточно сильно искажены.

В целом можно констатировать, что стабилизация комплексов с Н-связью обусловлена теми же межмолекулярными силами, что и других межмолекулярных комплексов со средней и сильной связями, т. е. особой уникальной природой Н-связи не обладают. Повышенный интерес к проблеме Н-связи объясняется ее широким распространением в окружающем нас мире и особенно ее значением для воды и биоорганических соединений. Как пишут Пиментал и Мак-Клеллан во введении к своей монографии [124], «...все живое возникло в водном окружении и существует в нем. Вряд ли будет большим преувеличением сказать, что в химии живых систем Н-связь столь же важна, как и связь углерод — углерод».

3.3. Взаимодействие между макроскопическими телами. Силы притяжения, аналогичные ван-дер-ваальсовым силам между молекулами, возникают и при сближении макроскопических тел. Общая теория взаимодействия макроскопических тел была разработана Лифшицем [148]. В ее основе лежит представление, что взаимодействие обусловлено флуктуациями электромагнитного поля внутри тела и за его границами. Подобные флуктуации всегда существуют и имеют как тепловое, так и квантовомеханическое происхождение. Взаимодействующие тела рассматриваются как сплошные среды. Законность такого подхода связана с тем, что расстояние между поверхностями тел предполагается хотя и малым, но значительно большим межатомных расстояний в телах. Единственной макроскопической характеристикой тел, определяющей силы взаимодействия между ними, является мнимая часть их диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$. Развитая теория применима к любым телам, вне зависимости от их молекулярной природы. Поскольку она исходит из точных уравнений электромагнитного поля, в ней автоматически учитываются эффекты запаздывания.

В связи с громоздкостью мы не будем приводить здесь общие формулы, а отошлем читателя к обзору [149] либо к монографиям [150, 151]. Относительно простой способ вывода формулы Лифшица для энергии взаимодействия двух пластин предложен в ра-

боте [45]. Теория Лифшица была обобщена с помощью методов квантовой теории поля на произвольную неоднородную среду Дзялошинским и Питаевским [152]; подробное изложение см. в обзоре [149].

При предположении, что тела достаточно разрежены, из общих формул для взаимодействия макроскопических тел следуют формулы для взаимодействия отдельных атомов или молекул. При этом используется известное соотношение между мнимой частью диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\omega)$ и спектральной плотностью сил осцилляторов $f(\omega)$. В результате для расстояний $R \ll \hbar c/\Delta E$ получается формула Лондона с коэффициентом C_6 (2.44), а для $R \gg \hbar c/\Delta E$ — формула Казимира — Польдера (2.52). Таким образом, из макроскопического рассмотрения следует формула

для «микроскопических» сил. Это указывает на то, что макроскопическое взаимодействие определяется дисперсионными силами Лондона (Казимира — Польдера). С другой стороны, это же указывает, что в развитой теории взаимодействия макроскопических тел учитываются только диполь-дипольные дисперсионные взаимодействия. Это вполне оправдано, так как на больших расстояниях именно они дают основной вклад в энергию взаимодействия. Однако на близких расстояниях между макроскопическими телами в энергию взаимодействия должны вносить вклад и последующие за дипольной составляющей мультиполь-мультипольные взаимодействия. Подобные оценки пока не проводились.

Хотя взаимодействие между составляющими макроскопическое тело молекулами убывает с расстоянием как R^{-6} (R^{-7}), взаимодействие между самими телами спадает с расстоянием более медленно. Это нетрудно показать с помощью следующего качественного расчета. Рассмотрим взаимодействие двух плоских макроскопических пластин, находящихся на расстоянии l друг от друга (рис. I.10). Поскольку расстояние l предполагается гораздо меньшим линейного размера пластин, то их взаимодействие можно рассматривать как взаимодействие двух полупространств и искать величину взаимодействия на единицу поверхности. Для этого выделим на поверхности каждой пластины квадратный участок площадью l^2 . Поскольку энергия взаимодействия двух молекул спадает как R^{-6} , для качественного рассмотрения достаточно учесть взаимодействие двух объемов величины l^3 , предполагая, что взаимодействием более удаленных молекул можно пренебречь. Среднее расстояние между молекулами разных объемов $\bar{R} = \beta l$,

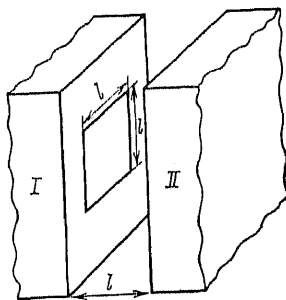


Рис. I.10. К выводу формулы для энергии взаимодействия двух макроскопических пластин.

где β — численный множитель, не превышающий нескольких единиц. Обозначив через n_1 и n_2 числа молекул в единице объема пластин I и II, находим, что при взаимодействии молекул по закону Лондона средняя энергия взаимодействия на единицу поверхности равна

$$\bar{E}_{\text{int}} \approx - \frac{C_6}{R^6} \frac{n_1 l^3 \cdot n_2 l^3}{l^2} = - \frac{C_6}{\beta} \frac{n_1 n_2}{l^2}. \quad (3.7)$$

Точное вычисление дает [148]

$$\bar{E}_{\text{int}} = - \frac{\pi}{12} C_6 \frac{n_1 n_2}{l^2}. \quad (3.8)$$

При законе взаимодействия $\sim R^{-7}$ энергия притяжения между пластинами убывает как l^{-3} . Зависимость от расстояния энергии взаимодействия для тел различной формы приведена в табл. I.19, подробнее см. книгу Лангбайна [150].

Таблица I.19. Зависимость энергии взаимодействия от расстояния для тел различной формы

	Полупространство	Сфера	Цилиндр
Полупространство	l^{-2} (l^{-3})		
Сфера	l^{-3} (l^{-4})	l^{-6} (l^{-7})	
Цилиндр	l^{-3} (l^{-4})	l^{-5} (l^{-6})	l^{-5} (l^{-6})

В скобках дана зависимость от расстояния с учетом запаздывания. Цилиндр считается параллельным плоскости полупространства либо оси другого цилиндра.

Для расчета энергии адсорбции, кинетики газов в порах и капиллярах важно знать потенциалы взаимодействия атомов и молекул с поверхностями различной геометрической формы. Выражения для таких потенциалов могут быть получены методами, развитыми в [149, 153]; без учета запаздывания они получены в работах [154, 155], в общем случае — в [156]. Потенциал взаимодействия молекулы (атома) с шаром радиуса r вдали от поверхности ($l \gg r$, $l \gg \lambda$) равен [156]

$$U(l) = - \frac{23\hbar c \alpha(0)(\epsilon_0 - 1)}{16\pi r^4 (\epsilon_0 + 2)} \left(\frac{r}{l}\right)^7, \quad (3.9)$$

где l отсчитывается от центра шара, $\alpha(0)$ — статическая поляризуемость молекулы (атома), ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость макроскопического тела. Потенциал взаимодействия молекулы с цилиндром радиуса r при $l \gg r$ и $l \gg \lambda$ равен

$$U(l) = - \frac{14\hbar c \alpha(0)(\epsilon_0 - 1)(\epsilon_0 + 4)}{15\pi r^4 (\epsilon_0 + 1)} \left(\frac{r}{l}\right)^6. \quad (3.10)$$

Согласно (3.8), (3.9), характер зависимости от l для взаимодействия тел с молекулой такой же, как для взаимодействия с макроскопической сферой (см. табл. I.18).

Потенциал взаимодействия молекулы, находящейся в цилиндрическом канале радиуса $r \gg \lambda$, в окрестности оси канала равен в случае металлов ($\epsilon \gg 1$) [155]

$$U(l) = - \frac{3\hbar c \alpha(0)}{4r^4} \left[1 + \frac{9}{2} \left(\frac{l}{r} \right)^2 \right]. \quad (3.11)$$

Прямые экспериментальные измерения величины взаимодействия между макроскопическими телами (обычно берут кварцевые пластины и нити ¹⁾) и их зависимости от расстояния показали полное согласие с теоретическими предсказаниями [157, 158]. Наибольшие трудности в этих экспериментах представляет получение чистых и гладких поверхностей с выступами, не превышающими $10^{-5} \div 10^{-7}$ см, а также точное измерение расстояния. Последнее достигается применением многолучевых интерферометров [160]. В наиболее прецизионных экспериментах удастся измерять величину взаимодействия при расстояниях между поверхностями тел до 20 Å [158, 161].

Широкий класс объектов, свойства которых определяются взаимодействием макроскопических тел, представляют *коллоидные растворы*. Основным отличием коллоидных растворов от истинных является наличие в растворе частиц макроскопического размера, образующих так называемый золь. Условием равновесия коллоидной системы относительно слипания частиц под действием дисперсионных сил притяжения является существование достаточно больших сил электростатического отталкивания, так как частицы в растворе заряжены. Исследованию устойчивости коллоидных растворов и их специфических свойств посвящена обширная литература; см., например, [31, 162, 163] и содержащиеся там ссылки. Здесь мы ограничимся кратким обсуждением явления образования периодических коллоидных структур [164, 165].

Периодические структуры в коллоидных растворах могут образовываться как по всему объему (концентрированные латексы), так и в части объема (гелеобразные осадки, тактоиды — анизотропные периодические структуры). В последнем случае локальная упорядоченная структура сосуществует с «фазой», в которой частицы расположены беспорядочно. Возникновение локальных упорядоченных структур происходит при преобладании сил притяжения над силами отталкивания. Возможность равновесия квазикристаллической фазы с аморфной теоретически была показана Кирквудом [166] и Онзагером [167] и подтверждена машинным экспериментом на системе из жестких сфер (дисков) [168].

¹⁾ Измерение притяжения двух металлических тел проведено в недавней работе [159].

Онзагер [167] исследовал систему из несферических частиц (палочки, диски). Согласно его результатам, расслоение системы на две устойчиво сосуществующие «фазы»: изотропную и анизотропную — происходит, начиная с некоторой предельной концентрации частиц золя. Величина этой предельной концентрации обратно пропорциональна отношению длины частицы к ее диаметру и зависит от концентрации электролита. В состоянии равновесия концентрация изотропной фазы составляет примерно $3/4$ от концентрации анизотропной. Эти результаты находятся в согласии с известными опытными данными.

Примером может служить квазикристалл вируса табачной мозаики. Молекулу вируса можно представить как цилиндр длиной до 3000 Å и диаметром ~ 170 Å. Такое соотношение длины к диаметру должно, согласно Онзагеру, благоприятствовать образованию анизотропной периодической фазы с ориентированными макромолекулами, аналогичной нематическим жидким кристаллам, что и наблюдается на опыте. Как было показано, еще в работе Бернала и Фанкухена [169], средние расстояния между вирусами в растворе электролита растут с уменьшением концентрации электролита, т. е. с увеличением радиуса сил электростатического отталкивания (в связи с уменьшением ϵ). Дисперсионные силы обеспечивают равновесие, в результате чего вирусы не переходят из анизотропной «фазы» в менее концентрированную изотропную.

Глава II

РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ДАЛЕКИХ РАССТОЯНИЯХ

§ 1. Мультипольное разложение энергии взаимодействия

1.1. Вывод общих формул для разложения оператора кулоновского взаимодействия. В пункте 2.1 предыдущей главы мы привели первые члены разложения по мультипольным моментам потенциала взаимодействия двух систем в декартовых координатах (см. (2.18)). Это разложение фактически является рядом Тейлора по степеням малого параметра r_i/R , где r_i — радиус-вектор i -го электрона. Замена исходного оператора на мультипольный ряд справедлива в условиях, когда эффективные размеры электронных оболочек молекул A и B значительно меньше величины R , т. е. в условиях, когда эффектом перекрывания электронных оболочек взаимодействующих молекул можно пренебречь. В настоящем пункте мы дадим детальный вывод формулы для мультипольного разложения, перейдя в сферическую систему координат, что позволит получить компактное представление общего члена ряда.

Ограничимся вначале для простоты случаем двух атомов A и B . Гамильтониан системы является частным случаем гамильтониана (2.4), (2.2) гл. I:

$$H = H_A + H_B + V, \quad (1.1)$$

где H_A, H_B — гамильтонианы изолированных атомов A и B , V — оператор энергии взаимодействия:

$$V = - \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_A}{r_{aj}} - \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_B}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}. \quad (1.2)$$

Индекс i нумерует электроны атома A , индекс j — электроны атома B . В формуле (1.2) и ниже используем атомные единицы.

Запишем оператор V в виде ряда

$$V = \sum_{n=1}^{\infty} V_n / R^n \quad (1.3)$$

и поставим задачу — найти коэффициенты V_n . Решению этой задачи посвящено довольно много работ (см. [1—10]). Главные трудности связаны с разложением r_{ij}^{-1} . Разложение $r_{a_j}^{-1}$, $r_{b_j}^{-1}$ в ряд по обратным степеням R давно известно в математической литературе, см., например, [11]. Коэффициентами ряда являются

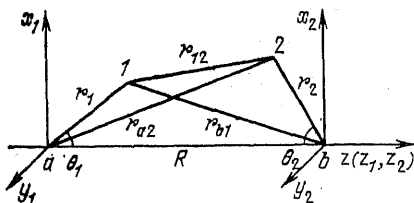


Рис. II.1. Обозначения расстояний в системе двух центров зарядов.

полиномами Лежандра $P_l(\cos \theta)$, где θ — угол между векторами r_i (r_j) и R (рис. II.1). Для $r_1 < R$ и $r_2 < R$ имеем

$$\frac{1}{r_{b1}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + R^2 - 2r_1R \cos \theta_1}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{R}\right)^l P_l(\cos \theta_1), \quad (1.4)$$

$$\frac{1}{r_{a2}} = \frac{1}{\sqrt{r_2^2 + R^2 - 2r_2R \cos \theta_2}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{r_2}{R}\right)^l P_l(\cos \theta_2). \quad (1.5)$$

В произвольной системе координат, в которой ось z не совпадает с направлением вектора R , ориентация векторов r_1 , r_2 и R задается сферическими углами $(\theta_1, \varphi_1) \equiv \Omega_1$, $(\theta_2, \varphi_2) \equiv \Omega_2$ и $(\theta_R, \varphi_R) \equiv \Omega_R$. Поскольку полином Лежандра выражается через произведение функций, то формулы (1.4), (1.5) могут быть записаны через сферические углы:

$$\frac{1}{r_{b1}} = \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_1}{R}\right)^l \frac{Y_l^m(\Omega_1) Y_l^{m*}(\Omega_R)}{2l+1}, \quad (1.6)$$

$$\frac{1}{r_{a2}} = \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^l \left(\frac{r_2}{R}\right)^l \frac{Y_l^m(\Omega_2) Y_l^{m*}(\Omega_R)}{2l+1}. \quad (1.7)$$

Существует несколько различных способов получения разложения r_{12}^{-1} в ряд по степеням R^{-1} . Наиболее элегантный [6] осно-

ван на применении аппарата неприводимых сферических тензоров [12, 13]. Мы приведем здесь более элементарный, хотя и довольно изощренный вывод, следуя работам [2, 14].

Кулоновский потенциал r_{12}^{-1} удовлетворяет при $r_{12} \neq 0$ уравнению Лапласа по координатам первого и второго электронов:

$$\Delta_1 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0, \quad \Delta_2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0. \quad (1.8)$$

Известно, что частным решением уравнения Лапласа в сферической системе координат являются функции

$$r_1^{l_1} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1), \quad r_2^{l_2} Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_2).$$

Поскольку r_{12} зависит как от r_1, Ω_1 , так и от r_2, Ω_2 , то можно ожидать, что при больших R функция r_{12}^{-1} может быть выражена через произведения упомянутых выше решений уравнения Лапласа:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_1, l_2, m_1, m_2} \sum \frac{S(l_1, l_2, m_1, m_2)}{R^{l_1+l_2+1}} r_1^{l_1} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) r_2^{l_2} Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_2), \quad (1.9)$$

где $S(l_1, l_2, m_1, m_2)$ — некоторые коэффициенты, которые необходимо найти.

Для отыскания последних учтем, что в силу скалярных свойств величина r_{12} инвариантна относительно поворотов и смещения системы координат. Остановимся на первом свойстве. При бесконечно малом повороте на угол $d\varphi$ вокруг оси z произвольная функция $\Phi(\mathbf{r})$ преобразуется в функцию [15, 16]

$$\Phi' = (1 + i d\varphi \hat{L}_z) \Phi, \quad (1.10)$$

где $\hat{L}_z = \hat{L}_{1z} + \hat{L}_{2z}$ — оператор проекции вектора углового момента \mathbf{L} ($\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$) на ось z . Напомним, что шаровые функции определяются соотношениями (в атомной системе координат)

$$\hat{L}^2 \hat{Y}_l^m(\Omega) = l(l+1) Y_l^m(\Omega), \quad \hat{L}_z Y_l^m(\Omega) = m Y_l^m(\Omega). \quad (1.11)$$

Как следует из (1.10), свойство инвариантности величины $1/r_{12}$ относительно поворотов математически выражается соотношением ¹⁾

$$\hat{L}_z \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = (\hat{L}_{1z} + \hat{L}_{2z}) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0. \quad (1.12)$$

Из (1.11), (1.12) следует, что действие \hat{L}_z на произведение шаровых функций, входящих в разложение (1.9), приводит к соотношению

¹⁾ Справедливость (1.12) следует и из непосредственной проверки, если учесть, что r_{12} зависит от φ только через $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, а оператор $\hat{L}_z = -i(\partial/\partial\varphi_1 + \partial/\partial\varphi_2)$.

для индексов m_1 и m_2

$$m_1 + m_2 = 0.$$

Поэтому двойная сумма по m_1 и m_2 в (1.9) может быть заменена на одинарную. Запишем (1.9) в виде

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-l_<}^{l_<} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} \frac{4\pi r_1^{l_1} r_2^{l_2} Y_{l_1}^m(\Omega_1) Y_{l_2}^{-m}(\Omega_2)}{[(2l_1+1)(2l_2+1)]^{1/2}}, \quad (1.13)$$

где $l_< = \min(l_1, l_2)$, $F(l_1, l_2, m)$ — коэффициенты, которые нужно определить.

Покажем, что функция

$$Z_{12}(l_1, l_2) = \sum_{m=-l_<}^{l_<} F(l_1, l_2, m) r_1^{l_1} Y_{l_1}^m(\Omega_1) r_2^{l_2} Y_{l_2}^{-m}(\Omega_2) \quad (1.14)$$

является собственной функцией оператора $\hat{L}^2 = (\hat{L}_1 + \hat{L}_2)^2$, отвечающей следующему собственному значению:

$$\hat{L}^2 Z_{12} = (l_1 + l_2)(l_1 + l_2 + 1) Z_{12}. \quad (1.15)$$

При этом, согласно (1.12),

$$\hat{L}_z Z_{12} = 0. \quad (1.16)$$

Для этого рассмотрим, следуя [14], векторное тождество

$$\begin{aligned} [\mathbf{r}_1 \nabla_1] [(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)(\nabla_1 + \nabla_2)] = \\ = i [\mathbf{r}_1 \nabla_1] \hat{L} - (\mathbf{r}_1 \nabla_1)(\mathbf{r}_2 \nabla_1) + (\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \nabla_1^2 + [\mathbf{r}_1 \nabla_1][\mathbf{r}_1 \nabla_2] \end{aligned} \quad (1.17)$$

и используем условие инвариантности r_{12}^{-1} относительно сдвига. Поскольку оператор бесконечно малого сдвига выражается через ∇ [17, 15], то, аналогично условию (1.12),

$$(\nabla_1 + \nabla_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0. \quad (1.18)$$

В справедливости соотношения (1.18) можно убедиться и непосредственной проверкой.

Действие левой части равенства (1.17) на r_{12}^{-1} , вследствие (1.18), равно нулю. Для нахождения результата действия правой части (1.17) на r_{12}^{-1} учтем определение оператора $\hat{L}_1 = -i [\mathbf{r}_1 \nabla_1]$, равенство (1.8), а также вытекающее из (1.18) равенство

$$\nabla_1 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = -\nabla_2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right). \quad (1.18a)$$

Получаем

$$\hat{L}_1 \hat{L} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = \{(\mathbf{r}_1 \nabla_1)(\mathbf{r}_2 \nabla_2) + \hat{L}_1^2\} \left(\frac{1}{r_{12}} \right).$$

Аналогично можно записать

$$\hat{L}_2 \hat{L} \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = \{ (r_1 \nabla_1) (r_2 \nabla_2) + \hat{L}_2^2 \} \left(\frac{1}{r_{12}} \right).$$

Складывая эти формулы и выражая в сферических координатах $r \nabla = r (\partial/\partial r)$, получим

$$\hat{L}^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = \left\{ 2 \left(r_1 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \left(r_2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) + L_1^2 + L_2^2 \right\} \left(\frac{1}{r_{12}} \right). \quad (1.19)$$

Подставляя, далее, в левую и правую части (1.19) разложение (1.13) и учитывая равенство

$$2 \left(r_1 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \left(r_2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) r_1^{l_1} r_2^{l_2} = 2 l_1 l_2 r_1^{l_1} r_2^{l_2},$$

а также первое уравнение (1.11) для сферических функций, приходим к уравнению (1.15).

Итак, согласно (1.15), (1.16) функция Z_{12} является собственной функцией квадрата полного момента количества движения и его проекции на ось z . Входящие в определение Z_{12} сферические функции $Y_{l_1}^m$, $Y_{l_2}^{-m}$ являются согласно (1.11) собственными функциями угловых моментов \hat{L}_1^2 , \hat{L}_{1z} и \hat{L}_2^2 , \hat{L}_{2z} . Как известно, в квантовой механике построение собственных функций \hat{L}^2 и \hat{L}_z из произведений собственных функций \hat{L}_1^2 , \hat{L}_{1z} и \hat{L}_2^2 , \hat{L}_{2z} осуществляется с помощью коэффициентов Клебша — Гордана [13, 15, 16]. Отсюда следует, что величины $F(l_1, l_2, m)$ должны с точностью до множителя, не зависящего от m , совпадать с коэффициентами Клебша — Гордана:

$$F(l_1, l_2, m) = C_{l_1 l_2} \langle l_1 m, l_2 - m | L 0 \rangle. \quad (1.20)$$

Входящие в (1.20) коэффициенты Клебша — Гордана равны [16]

$$\langle l_1 m, l_2 - m | L 0 \rangle = \left[\frac{(2l_1)! (2l_2)!}{(2l_1 + 2l_2)! (l_1 + m)! (l_1 - m)! (l_2 + m)! (l_2 - m)!} \right]^{1/2}. \quad (1.21)$$

Для определения $C_{l_1 l_2}$ достаточно рассмотреть какой-нибудь простой частный случай. Пусть $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$; тогда $r_{12} = R + r_2 - r_1$ и разложение в ряд по степеням R^{-1} сводится к геометрической прогрессии, что позволяет, сравнивая прогрессию с рядом (1.13) при $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ и коэффициентами (1.20), найти

$$C_{l_1 l_2} = (-1)^{l_2} \left[\frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} \right]^{1/2} (l_1 + l_2)!. \quad (1.22)$$

Из (1.20) — (1.22) получаем

$$F(l_1, l_2, m) = (-1)^{l_2} \frac{(l_1 + l_2)!}{[(l_1 + m)! (l_1 - m)! (l_2 + m)! (l_2 - m)!]^{1/2}}. \quad (1.23)$$

Разложения (1.4) и (1.5) получаются из (1.13), (1.23) как частные случаи. Так, разложению (1.4) отвечает $l_2 = 0$, $m = 0$; (1.5) — $l_1 = 0$, $m = 0$ (напомним, что $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$).

Запишем теперь общую формулу для члена в гамильтониане, отвечающего взаимодействию электронов, $\sum_{i,j} r_{ij}^{-1}$. Для этого подставим в (1.13) значения коэффициентов (1.23) и выделим слагаемые с $l_1 = l_2 = 0$, а также с $l_1 = 0$, $l_2 \neq 0$ и $l_1 \neq 0$, $l_2 = 0$. Тогда получим

$$\sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{N_A N_B}{R} - N_A \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{R^{l+1}} Q_l^0(B) - N_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}} + \\ + \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_1}^{l_2} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B), \quad (1.24)$$

где $(2l+1)$ величины Q_l^m составляют 2^l -польный момент системы зарядов ¹⁾:

$$Q_l^m(A) = - \sum_{i=1}^{N_A} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r_i^l Y_l^m(\Omega_i), \quad (1.25)$$

$$Q_l^{-m}(B) = - \sum_{j=1}^{N_B} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r_j^l Y_l^{-m}(\Omega_j). \quad (1.26)$$

При записи (1.24) учтено, что $Q_0^0(A) = -N_A$. При $l = 1$ имеем дипольный момент, $l = 2$ — квадрупольный момент, $l = 3$ — октупольный и т. д. Выражения для дипольного и квадрупольного моментов в декартовых координатах приведены в пункте 2.1 гл. I. Между их сферическими и декартовыми компонентами имеет место следующая связь:

$$Q_1^{(0)} = d_z, \quad Q_1^{\pm 1} = - \frac{1}{\sqrt{2}} (d_x \pm i d_y), \quad Q_2^0 = Q_{zz}, \quad (1.27)$$

$$Q_2^{\pm 1} = - \sqrt{\frac{2}{3}} (Q_{xz} \pm i Q_{yz}), \quad Q_2^{\pm 2} = \frac{1}{\sqrt{6}} (Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2i Q_{xy}).$$

¹⁾ Напомним, что все выражения приводятся в атомной системе единиц, в которой заряд электрона равен -1 , а заряд ядра $-Z_A$. При переходе к размерным единицам в суммах по i и j в (1.25), (1.26) мы должны добавить заряды e_i и e_j соответственно. Это же обстоятельство следует иметь в виду в (1.29) при определении зарядов ионов q_A и q_B .

Разложения для r_{bi}^{-1} и r_{aj}^{-1} (см. (1.4), (1.5)) после суммирования по i и j также могут быть записаны через мультипольные моменты. Здесь так же, как и в (1.24), выделим член с $l = 0$:

$$\begin{aligned} -\sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_B}{r_{bi}} &= -\frac{N_A Z_B}{R} + Z_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}}, \\ -\sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_A}{r_{aj}} &= -\frac{N_B Z_A}{R} + Z_A \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{Q_l^0(B)}{R^{l+1}}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Теперь у нас все есть для записи оператора энергии взаимодействия (1.2) через мультипольные моменты. Подставляя (1.24) в (1.2) и учитывая, что заряды атомов равны

$$q_A = Z_A - N_A, \quad q_B = Z_B - N_B, \quad (1.29)$$

получаем

$$\begin{aligned} V &= \frac{q_A q_B}{R} + q_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}} + q_A \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{Q_l^0(B)}{R^{l+1}} + \\ &+ \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_1}^{l_2} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B). \end{aligned} \quad (1.30)$$

Выпишем в явном виде первые члены разложения (1.30) до члена R^{-3} включительно. При этом выразим сферические компоненты через декартовы по (1.27):

$$\begin{aligned} V &= \frac{q_A q_B}{R} + \frac{q_B d_z^A - q_A d_z^B}{R^2} + \frac{q_B Q_{zz}^A + q_A Q_{zz}^B}{R^3} + \\ &+ \frac{1}{R^3} (-2d_z^A d_z^B + \tilde{d}_y^A \tilde{d}_y^B + d_x^A d_x^B) + O(R^{-4}). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Первые три члена представляют монополь-монопольное, монополь-дипольное и монополь-квадрупольное взаимодействия. Четвертый член представляет диполь-дипольное взаимодействие. Его вид отличается от формулы (2.4) из введения, так как разложение (1.30) получено в системе координат с осью z , направленной по \mathbf{R} от ядра A к ядру B . С этим же связана асимметрия по индексам ядер A и B . Если ввести на ядрах A и B локальную систему координат такую, что оси z_A и z_B будут направлены навстречу друг другу, то формула (1.31) будет симметричной по индексам A и B .

Обобщение разложения (1.30) на случай молекул не составляет труда. Для этого надо задать положения ядер в молекулах с помощью радиус-векторов \mathbf{R}_a и \mathbf{R}_b (a и b пробегает значения от 1 до n_A и n_B соответственно), каждый из которых характеризуется

совокупностью сферических углов Ω_a, Ω_b . В определении мультипольных моментов (1.25) необходимо добавить суммирование по ядрам. Для молекулы A , например, имеем

$$Q_l^m(A) = \sum_{a=1}^{n_A} Z_a \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} R_a^l Y_l^m(\Omega_a) - \sum_{i=1}^{N_A} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r_i^l Y_l^m(\Omega_i). \quad (1.32)$$

Вектор дипольного момента

$$d_A = \sum_{a=1}^{n_A} Z_a \mathbf{R}_a - \sum_{i=1}^{N_A} \mathbf{r}_i. \quad (1.33)$$

Будучи выражено через мультипольные моменты (1.32), мультипольное разложение для взаимодействующих молекул имеет тот же вид, что и для атомов. Для взаимодействия нейтральных молекул первые три члена в (1.30) равны нулю, мультипольное разложение начинается с члена $\sim R^{-3}$:

$$V = \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_1}^{l_1} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B). \quad (1.34)$$

1.2. Энергия взаимодействия двух атомов в S -состояниях. В этом пункте мы ограничимся рассмотрением взаимодействия двух атомов в S -состояниях ($L = M = 0$). Собственной функцией гамильтониана $H_0 = H_A + H_B$ не взаимодействующих атомов является произведение атомных волновых функций:

$$\psi_0^{(0)} = \psi_0^A \psi_0^B. \quad (1.35)$$

При расчете по теории возмущений функция (1.35) служит волновой функцией нулевого приближения. Поскольку в сферически симметричных состояниях атомы не имеют статических мультипольных моментов, поправка первого приближения теории возмущений, находящаяся интегрированием разложения (1.34) по распределению электронной плотности с волновой функцией (1.35), обращается в нуль. По той же причине отсутствует и индукционная энергия.

Для нахождения мультипольного разложения дисперсионной энергии во втором порядке теории возмущений необходимо подставить разложение (1.34) в выражение для энергии (2.32) гл. I. Матричные элементы в сумме разобьются на произведения атомных матричных элементов вида

$$\langle O_a | Q_{l_1}^m | s_a \rangle \langle s_a | Q_{l_1}^{m'} | O_a \rangle \langle O_b | Q_{l_2}^{-m} | t_b \rangle \langle t_b | Q_{l_2}^{-m'} | O_b \rangle, \quad (1.36)$$

где для сокращения записи введено обозначение $|s_a\rangle \equiv |\psi_s^A\rangle$. Для атомов состояние характеризуется значениями углового момента L и его проекции M , т. е. $|s_a\rangle = |\gamma_a L_a M_a\rangle$, где γ_a нумерует состояния с одинаковыми L_a, M_a ; в S -состоянии $L = M = 0$. Согласно теореме Вигнера — Экарта [13, 16] матричный элемент

$$\langle O_a | Q_i^m | \gamma_a L_a M_a \rangle = \langle 00 | l_1 m, L_a M_a \rangle \langle O_a || Q_{l_1} || \gamma_a L_a \rangle, \quad (1.37)$$

где двойная черта в матричном элементе означает его независимость от проекций угловых моментов. Входящий в (1.37) коэффициент Клебша — Гордана не равен нулю лишь при соблюдении равенств $L_a = l_1$ и $M_a + m = 0$. Аналогично, $L_a = l'_1$ и $M_a + m' = 0$, откуда следуют важные равенства $l_1 = l'_1, m = m'$; по той же причине $l_2 = l'_2$. Произведение (1.36) эквивалентно

$$|\langle s_a | Q_{l_1}^m | O_a \rangle|^2 |\langle t_b | Q_{l_2}^{-m} | O_b \rangle|^2. \quad (1.38)$$

Входящий в (1.37) коэффициент Клебша — Гордана равен [13]

$$\langle 00 | l_1 m, l_1 - m \rangle = (-1)^{l_1 - m} \frac{1}{\sqrt{2l_1 + 1}}. \quad (1.39)$$

Поэтому в (1.38) зависимость от m исчезает. Это позволяет брать мультипольные моменты Q_i^m при $m = 0$. В результате получаем следующее выражение для дисперсионной энергии взаимодействия двух атомов в S -состояниях:

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} \frac{D^{AB}(l_1, l_2)}{R^{2(l_1+l_2+1)}}, \quad (1.40)$$

$$D^{AB}(l_1, l_2) =$$

$$= \sum_{m=-l_1}^{l_1} F(l_1, l_2, m)^2 \sum_{s_a, t_a}' \frac{|\langle s_a | Q_{l_1}^0(A) | O_a \rangle|^2 |\langle t_b | Q_{l_2}^0(B) | O_b \rangle|^2}{\omega_{s_0}^A + \omega_{t_0}^B}. \quad (1.41)$$

Штрих в сумме по s_a, t_b означает, что она не включает состояния O_a и O_b . В знаменателе (1.41) помещены частоты переходов, совпадающие в атомной системе единиц с разностью энергий возбужденного и основного состояний атомов:

$$\omega_{s_0}^A = E_s^A - E_0^A, \quad \omega_{t_0}^B = E_t^B - E_0^B. \quad (1.42)$$

Можно показать, что

$$\sum_{m=-l_1}^{l_1} F(l_1, l_2, m)^2 = \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!}. \quad (1.43)$$

Коэффициенты D_{l_1, l_2} выражаются через интеграл от полярностей изолированных атомов. Впервые такое представление было получено в классической работе Казимира и Польдера [18]. Авторы заменили сумму частот в знаменателе (1.41) произведением, воспользовавшись тем, что

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{ab}{(a^2+z^2)(b^2+z^2)} dz; \quad a > 0, \quad b > 0. \quad (1.44)$$

Равенство (1.44) легко проверяется элементарным интегрированием. Если теперь в качестве a и b в (1.44) взять ω_{s0}^A и ω_{t0}^B , то коэффициент $D(l_1, l_2)$ запишется в виде

$$D^{AB}(l_1, l_2) = \frac{(2l_1+2l_2)!}{(2l_1)!(2l_2)!} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_{l_1}^A(i\omega) \alpha_{l_2}^B(i\omega) d\omega, \quad (1.45)$$

где $\alpha_l(i\omega)$ — мультипольная динамическая полярность от мнимого аргумента, определяемая согласно формуле

$$\alpha_l(i\omega) = \sum_n' \frac{f_{n0}^l}{\omega_{n0}^2 - (i\omega)^2} = \sum_n' \frac{f_{n0}^l}{\omega_{n0}^2 + \omega^2}. \quad (1.46)$$

Величины f_{n0}^l являются силами осцилляторов для 2^l -польных переходов:

$$f_{n0}^l = 2\omega_{n0} |\langle n | Q_l^0 | 0 \rangle|^2. \quad (1.47)$$

В случае дипольных переходов $l = 1$ и формула (1.47) переходит в

$$f_{n0}^1 = 2\omega_{n0} |\langle n | z | 0 \rangle|^2 = \frac{2}{3} \omega_{n0} |\langle n | \mathbf{r} | 0 \rangle|^2. \quad (1.48)$$

Обычно разложение (1.40) записывается в виде суммы по степени R^{-n} :

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} C_n^{AB} / R^n. \quad (1.49)$$

В сумму (1.49) входят только четные степени n . Коэффициенты C_n^{AB} называются дисперсионными константами. Для перехода от (1.40) к (1.49) обозначим $2(l_1 + l_2 + 1) = n$ и перейдем от суммирования по l_1, l_2 к суммированию по l_1, n , заменив $l_2 = n/2 - l_1 - 1$. Поскольку при фиксированном n максимальное значение l_1 достигается при минимальном $l_2 = 1$, то суммирование по l_1 ведется до $n/2 - 2$. В результате (1.40) переходит в

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} \sum_{l_1=1}^{n/2-2} \frac{D^{AB}(l_1, n/2 - l_1 - 1)}{R^n}.$$

откуда следует, что

$$C_n^{AB} = \sum_{l_1=1}^{n/2-2} D^{AB}(l_1, n/2 - l_1 - 1). \quad (1.50)$$

Для первых трех дисперсионных коэффициентов имеем

$$\begin{aligned} C_6^{AB} &= D^{AB}(1,1), & C_8^{AB} &= D^{AB}(1,2) + D^{AB}(2,1), \\ C_{10}^{AB} &= D^{AB}(1,3) + D^{AB}(2,2) + D^{AB}(3,1). \end{aligned} \quad (1.51)$$

Равенства (1.45) и (1.51) позволяют записать интегральные формулы для коэффициентов:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_1^A(i\omega) \alpha_1^B(i\omega) d\omega, \quad (1.52)$$

$$C_8^{AB} = \frac{15}{2\pi} \int_0^{\infty} [\alpha_1^A(i\omega) \alpha_2^B(i\omega) + \alpha_2^A(i\omega) \alpha_1^B(i\omega)] d\omega, \quad (1.53)$$

$$\begin{aligned} C_{10}^{AB} &= \frac{35}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_2^A(i\omega) \alpha_2^B(i\omega) d\omega + \\ &+ \frac{14}{\pi} \int_0^{\infty} [\alpha_1^A(i\omega) \alpha_3^B(i\omega) + \alpha_3^A(i\omega) \alpha_1^B(i\omega)] d\omega. \end{aligned} \quad (1.54)$$

Здесь $\alpha_1(i\omega)$ — дипольная, $\alpha_2(i\omega)$ — квадрупольная и $\alpha_3(i\omega)$ — октупольная поляризуемости, определяемые формулами (1.46), (1.47).

Подчеркнем, что общая формула (1.45) и вытекающие из нее формулы (1.52)—(1.54) получены для основного состояния атомов, так как только в этом случае обе величины ω_{s0}^A и ω_{l0}^B положительны, как это и предполагалось в (1.44).

В случае взаимодействия заряженных атомов (ионов), помимо дисперсионной энергии, не равные нулю вклады будут и от индукционной энергии и энергии прямого электростатического взаимодействия, получаемой в первом порядке теории возмущений. Последняя для ионов с замкнутой электронной оболочкой, т. е. находящихся в S -состоянии, определяется только кулоновым членом в (1.31). Индукционная энергия выражается через поляризуемости, так же как в случае взаимодействия нейтральных систем (см. (2.31) гл. I), только первый член в индукционной энергии $\sim R^{-4}$. В результате с точностью до членов порядка R^{-6} имеем

$$\begin{aligned} E_{\text{int}}^{AB} &= \frac{q_A q_B}{R} - \frac{1}{2R^4} [q_A^2 \alpha_1^B(0) + q_B^2 \alpha_2^A(0)] - \\ &- \frac{1}{2R^6} [q_A^2 \alpha_2^B(0) + q_B^2 \alpha_2^A(0)] - \frac{C_6^{AB}}{R^6} + O(R^{-8}). \end{aligned} \quad (1.55)$$

Выражение для статической дипольной поляризуемости приведено в гл. I, формула (2.30). Квадрупольная статическая поляризуемость находится из общей формулы (1.46) с учетом связи сферических и декартовых компонент (1.27):

$$\alpha_2(0) = 2 \sum_n' \frac{|\langle n | Q_{zz} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (1.56)$$

1.3. Дисперсионные и индукционные взаимодействия молекулярных систем. В предыдущем пункте было рассмотрено взаимодействие атомов в сферически симметричных состояниях. При рассмотрении взаимодействия молекул, а также атомов в вырожденных электронных состояниях, помимо дисперсионной энергии, появляются также индукционная энергия и энергия прямого электростатического взаимодействия мультипольных моментов.

Рассмотрим дисперсионную энергию во втором порядке теории возмущений. В случае молекул произведение матричных элементов (1.36) уже не сведется к произведению квадратов модулей (1.38), так как равенства $l_1 = l'_1$ и $l_2 = l'_2$ могут не выполняться. Вместо (1.40), (1.41) имеем более общие формулы:

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} \sum_{l'_1=1}^{\infty} \sum_{l'_2=1}^{\infty} \frac{D^{AB}(l_1, l_2; l'_1, l'_2)}{R^{l_1+l_2+l'_1+l'_2+2}}, \quad (1.57)$$

$$D^{AB}(l_1, l_2; l'_1, l'_2) = \sum_{m=-l_1}^{l_1} \sum_{m'=-l'_1}^{l'_1} F(l_1, l_2, m) F(l'_1, l'_2, m) \times \\ \sum_{s, t} \frac{\langle O_A | Q_{l_1}^m(A) | s_A \rangle \langle s_A | Q_{l'_1}^{m'}(A) | O_A \rangle \langle O_B | Q_{l_2}^{-m}(B) | t_B \rangle \langle t_B | Q_{l'_2}^{-m'}(B) | O_B \rangle}{\omega_{s_0}^A + \omega_{t_0}^B}. \quad (1.58)$$

Первый член разложения (1.57) пропорционален R^{-6} и отвечает $l_1 = l'_1 = l_2 = l'_2 = 1$. Следующий член разложения, в отличие от взаимодействия атомов в S -состоянии, может быть пропорционален R^{-7} , что соответствует $l_1 = l'_1 = l_2 = 1, l'_2 = 2$ (либо $l_2 = l'_2 = l_1 = 1, l'_1 = 2$). Для этого надо, чтобы не обращалось в нуль произведение

$$\langle O_B | Q_1^{-m}(B) | t_B \rangle \langle t_B | Q_2^{-m'}(B) | O_B \rangle. \quad (1.59)$$

Поскольку мультиполи Q_1 и Q_2 имеют разные четности, в случае молекул, обладающих центром инверсии, один из множителей в (1.59) обязательно обращается в нуль. Следовательно, член $\sim R^{-7}$ появляется только в случае молекул, не имеющих центра инверсии.

Разложение (1.57) удобно записать в форме (1.49), просуммировав коэффициенты. Эту операцию проведем последовательно, обозначив $l_1 + l_2 + 1 = j$, $l'_1 + l'_2 + 1 = j'$ и выбрав в качестве индексов суммирования l_1, j и l'_1, j' . При фиксированном j (j') индекс l_1 (l'_1) пробегает значения от 1 до $j - 2$ ($j' - 2$). Разложение (1.57) переходит в

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{j=3}^{\infty} \sum_{j'=3}^{\infty} \Delta(j, j') / R^{j+j'} = - \sum_{n=6}^{\infty} C_n / R^n, \quad (1.60)$$

$$\Delta(j, j') = \sum_{l_1=1}^{j-2} \sum_{l'_1=1}^{j'-2} D(l_1, j - l_1 - 1; l'_1, j' - l'_1 - 1), \quad (1.61)$$

а коэффициент C_n выражается через $\Delta(j, j')$ с помощью замены индексов суммирования j и j' на j и $n = j + j'$:

$$C_n = \sum_{j=3}^{n-3} \Delta(j, n - j). \quad (1.62)$$

Согласно (1.62)

$$\begin{aligned} C_6 &= \Delta(3, 3), & C_7 &= \Delta(3, 4) + \Delta(4, 3), \\ C_8 &= \Delta(3, 5) + \Delta(4, 4) + \Delta(5, 3). \end{aligned} \quad (1.63)$$

Выражения для индукционной энергии имеют аналогичную структуру и получаются из (1.58), если положить s_A либо t_B равным нулю.

Наиболее изучен случай взаимодействия атома в S -состоянии с линейной молекулой. Коэффициенты разложения (1.60) для дисперсионной и индукционной энергий анизотропии и могут быть представлены как сумма изотропной и анизотропной составляющих, последняя разлагается по полиномам Лежандра $P_l(\cos \theta)$. Приведем конечный вид для нескольких первых дисперсионных и индукционных коэффициентов, детальный вывод дан в работе Пака [10]; ниже A везде будет обозначать атом, B — линейную молекулу:

$$C_6^{AB} = C_6^{AB}(0) + C_6^{AB}(2) P_2(\cos \theta); \quad (1.64)$$

θ — угол между осью молекулы и линией, соединяющей атом с центром масс молекулы. Изотропный и анизотропный дисперсионные коэффициенты равны соответственно

$$C_6^{AB}(0) = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_1^A(i\omega) \bar{\alpha}_1^B(i\omega) d\omega, \quad (1.65)$$

$$C_6^{AB}(2) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_1(i\omega) [\alpha_{1,\parallel}^B(i\omega) - \alpha_{1,\perp}^B(i\omega)] d\omega, \quad (1.66)$$

где $\bar{\alpha}_1$ — средняя дипольная поляризуемость, $\alpha_{1,\parallel}$ и $\alpha_{1,\perp}$ — продольная и поперечная дипольные поляризуемости:

$$\bar{\alpha}_1 = 1/3 (\alpha_{1,\parallel} + 2\alpha_{1,\perp}). \quad (1.67)$$

Для коэффициента C_7 имеем только анизотропные члены [10, 7, 19]:

$$C_7^{AB} = C_7^{AB}(1) P_1(\cos \theta) + C_7^{AB}(3) P_3(\cos \theta), \quad (1.68)$$

$$C_7^{AB}(1) = \frac{18}{5\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) [\alpha_{12,0}^B(i\omega) + \sqrt{3} \alpha_{12,1}^B(i\omega)] d\omega, \quad (1.69a)$$

$$C_7^{AB}(3) = \frac{12}{5\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{12,0}^B(i\omega) - \frac{2\sqrt{3}}{3} \alpha_{12,1}^B(i\omega) \right] d\omega, \quad (1.69b)$$

где $\alpha_{12,m}(\omega)$ — смешанные диполь-квадрупольные поляризуемости молекулы:

$$\alpha_{12,0}(\omega) = \sum_t \frac{2\omega_{t0} \langle 0 | Q_1^0 | t \rangle \langle t | Q_2^0 | 0 \rangle}{\omega_{t0}^2 - \omega^2}, \quad (1.70a)$$

$$\alpha_{12,1}(\omega) = \sum_t \frac{2\omega_{t1} \langle 0 | Q_1^1 | t \rangle \langle t | Q_2^{-1} | 0 \rangle}{\omega_{t0}^2 - \omega^2}. \quad (1.70b)$$

Дисперсионный коэффициент C_8 представляется в виде суммы изотропного и двух анизотропных членов:

$$C_8^{AB} = C_8^{AB}(0) + C_8^{AB}(2) P_2(\cos \theta) + C_8^{AB}(4) P_4(\cos \theta). \quad (1.71)$$

Формула для изотропной компоненты $C_8(0)$ такая же, как в случае атомов (см. (1.53)), только везде входит средняя поляризуемость молекулы B . Средняя квадрупольная поляризуемость

$$\bar{\alpha}_2 = 1/5 (\alpha_{20} + 2\alpha_{21} + 2\alpha_{22}). \quad (1.72)$$

В обозначении поляризуемости α_{lm} l характеризует мультипольность, m — величину проекции углового момента l на молекулярную ось:

$$\begin{aligned} C_8^{AB}(2) = & \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \alpha_2^A(i\omega) [\alpha_{1,\parallel}^B(i\omega) - \alpha_{1,\perp}^B(i\omega)] d\omega + \\ & + \frac{12}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) [\alpha_{20}^B(i\omega) + \alpha_{21}^B(i\omega) - 2\alpha_{22}^B(i\omega)] d\omega + \\ & + \frac{36}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{13,0}^B(i\omega) + \sqrt{\frac{8}{3}} \alpha_{13,1}^B(i\omega) \right] d\omega, \quad (1.73) \end{aligned}$$

$$C_8^{AB}(4) = \frac{20}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{13,0}^B(i\omega) - \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha_{13,1}^B(i\omega) \right] d\omega + \\ + \frac{9}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{20}^B(i\omega) - \frac{4}{3} \alpha_{21}^B(i\omega) + \frac{1}{3} \alpha_{22}^B(i\omega) \right] d\omega; \quad (1.74)$$

$\alpha_{13, m}$ — смешанная диполь-октупольная поляризуемость, определяемая по формулам, аналогичным (1.70), с заменой в них Q_2^m на Q_3^m .

Приведем также выражения для индукционной энергии взаимодействия атома в S -состоянии с линейной молекулой. Индукционные коэффициенты будем отличать от дисперсионных знаком «тильда»:

$$\tilde{C}_6^{AB} = (d_0^B)^2 \alpha_1^A(0) [1 + P_2(\cos \theta)], \quad (1.75)$$

$$\tilde{C}_7^{AB} = {}^6/5 d_0^B Q_0^B \alpha_1^A(0) [3P_1(\cos \theta) + 2P_3(\cos \theta)], \quad (1.76)$$

$$\tilde{C}_8^{AB} = {}^6/2 (d_0^B)^2 \alpha_2^A(0) + {}^3/2 (Q_0^B)^2 \alpha_1^A(0) + \\ + [{}^{30}/7 d_0^B \Omega_0^B \alpha_1^A(0) + {}^{12}/7 (Q_0^B)^2 \alpha_1^A(0) + 2(d_0^B)^2 \alpha_2^A(0)] P_2(\cos \theta) + \\ + [{}^{20}/7 d_0^B \Omega_0^B \alpha_1^A(0) + {}^9/7 (Q_0^B)^2 \alpha_1^A(0)] P_4(\cos \theta); \quad (1.77)$$

$\alpha_l(0)$ — статическая мультипольная поляризуемость, даваемая формулами (1.46), (1.47) при $\omega = 0$,

$$d_0 = \langle 0 | Q_1^0 | 0 \rangle, \quad Q_0 = \langle 0 | Q_2^0 | 0 \rangle, \quad \Omega_0 = \langle 0 | Q_3^0 | 0 \rangle \quad (1.78)$$

— средние значения дипольного, квадрупольного и октупольного моментов.

В заключение этого пункта остановимся на формуле для дисперсионной энергии в случае двух тетраэдрических молекул, например молекул CH_4 . Обозначим через $\theta_x(A)$, $\theta_y(A)$, $\theta_z(A)$ углы между осями координат молекулы A и линией, соединяющей атомы углерода C . Первые члены мультипольного разложения дисперсионной энергии равны [21]

$$E_{\text{disp}}(\text{CH}_4 - \text{CH}_4) = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_7}{R^7} [\cos \theta_x(A) \cos \theta_y(A) \cos \theta_z(A) + \\ + \cos \theta_x(B) \cos \theta_y(B) \cos \theta_z(B)] + \dots \quad (1.79)$$

Вариационный расчет приводит к следующим значениям дисперсионных констант [21]:

$$C_6(\text{CH}_4 - \text{CH}_4) = 160 \text{ ат. ед.}, \quad C_7(\text{CH}_4 - \text{CH}_4) = 568 \text{ ат. ед.}$$

Выражения для дисперсионной энергии взаимодействия различных типов молекул содержатся также в работах [22, 23].

1.4. Методы расчета дисперсионных постоянных.

Неэмпирические методы. Неэмпирические методы расчета дисперсионных постоянных могут быть подразделены на две группы. Одна группа основана на использовании формул Казимира — Польдера (1.52) — (1.54). Задача взаимодействия двух атомов сводится к расчету одноцентровых характеристик — динамических дипольной, квадрупольной и т. д. поляризуемостей, с последующей интеграцией по ω . Другая группа методов основывается на вариационной теории возмущений и использует в случае взаимодействия двух атомов двухцентровые волновые функции.

Рассмотрим первую группу методов. Расчет интегралов (1.52) — (1.54) требует знания аналитического выражения для $\alpha(\omega)$. Обычно исходным берут представление $\alpha(\omega)$ в виде разложения Коши:

$$\alpha(\omega) = \mu_0 + \mu_1 \omega^2 + \mu_2 \omega^4 + \dots \quad (1.80)$$

Коэффициенты ряда называются *моментами Коши* и в общем случае определяются формулой

$$\mu_k = \sum_n' \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^{2k+2}}. \quad (1.81)$$

Штрих в (1.81) означает, что слагаемое с $n = 0$ надо опустить. Если известны силы осциллятора переходов f_{n0} , то моменты μ_k находятся непосредственно по формуле (1.81); другие способы вычисления μ_k см. в [24]. Радиус сходимости ряда (1.80) определяется из спектральных представлений для $\alpha(\omega)$, ряд (1.81) сходится для частот $0 \leq \omega < \omega_{10}$, что приводит к следующей асимптотической оценке отношения:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} [\mu_k / \mu_{k+1}] = \omega_{10}^2. \quad (1.82)$$

Вычисление интеграла Казимира — Польдера с $\alpha(i\omega)$ в виде ряда (1.80) проводится с помощью построения для ряда (1.80) аппроксимантов Падэ (см. пункт 3.3 Приложения II). Для нахождения оценки снизу применяется аппроксимант Падэ $[(n-1)/n]$, так как при этом обеспечивается правильное асимптотическое поведение $\alpha(i\omega)$ при больших ω . Из теории аппроксимантов Падэ следует неравенство (см., например, [25, 26])

$$[(n-1)/n]_{\alpha(i\omega)} \leq \alpha(i\omega), \quad (1.83)$$

а следовательно, и оценка снизу для C_0^{AB} :

$$\frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} [(n-1)/n]_{\alpha(A)} [(n-1)/n]_{\alpha(B)} d\omega \leq C_0^{AB}. \quad (1.84)$$

В связи с неправильным асимптотическим поведением при $\omega \rightarrow \infty$,

аппроксимант $[m/m]$ не может быть использован для оценки сверху C_6^{AB} . В этом случае используется следующий прием [27]. Введем функцию

$$\beta(i\omega) = N - \omega^2 \alpha(i\omega), \quad (1.85)$$

где $N = \sum_n f_{n0}$ — полное число электронов в системе. Аналогично (1.83),

$$[(n-1)/n]_{\beta(i\omega)} \leq \beta(i\omega). \quad (1.83a)$$

Тогда из (1.85) следует

$$\alpha(i\omega) \leq \frac{1}{\omega^2} \{N - [(n-1)/n]_{\beta(i\omega)}\}. \quad (1.86)$$

Неравенства (1.83) и (1.86) дают двустороннюю оценку $\alpha(i\omega)$.

В простейшем случае атома водорода в работах [28—32] для динамической поляризуемости было получено замкнутое выражение через гипергеометрические функции. Вычисление интеграла Казимира — Польдера при подстановке замкнутой формулы для $\alpha(i\omega)$ представляет весьма сложную задачу. Разложение найденной функции $\alpha(i\omega)$ в ряд (1.80) позволяет найти значения моментов Коши и применить аппроксимацию Паде. В результате уже для $n = 4$ удается получить очень точную оценку (табл. II.1).

Таблица II.1. Двусторонняя оценка $C_6^{\text{H-H}}$ (в ат. ед.) по методу Паде [26]

n	Верхняя граница	Нижняя граница
1	7,16	6,25
2	6,54	6,47
3	6,51	6,49
4	6,50	6,50

Точное значение $C_6^{\text{H-H}} = 6,49903$.

Задача вычисления C_6 сводится, таким образом, к нахождению моментов Коши. Методы нахождения последних для многоэлектронных систем описаны в недавнем обзоре Миллера и Бедерсона [33]; см. также [34].

Прецизионные расчеты моментов Коши для следующего по сложности после H атома He были выполнены в работах [35, 36]. В этих работах использовался математический аппарат теории моментов и непрерывных дробей. Стабилизация вычислительной процедуры достигалась в [35] путем задания асимптотических значений коэффициентов непрерывной дроби, выражаемых через экспериментальные значения потенциалов ионизации атомов. Этот

прием оказался весьма эффективным и при описании оптических спектров молекул [37]. Для основного состояния He Несбет [36] получил $C_6^{\text{He-He}} = 1,4654$ ат. ед., что находится в хорошем согласии со значением $C_6^{\text{He-He}}$ (эксп.) = $1,4614 \pm 0,0004$ ат. ед. [38], полученным из спектроскопических данных. В литературе неоднократно вычислялись и оценивались последующие коэффициенты разложения дисперсионной энергии He — He в мультипольный ряд. Взяв некоторые усредненные значения $C_n^{\text{He-He}}$, получим следующий ряд:

$$E_{\text{disp}}^{\text{He-He}} = - \frac{1,46}{R^6} - \frac{14,1}{R^8} - \frac{118,4 + 63,7}{R^{10}} - \dots \quad (1.87)$$

Первое слагаемое в коэффициенте C_{10} представляет вклад от диполь-октупольного взаимодействия, второе — от квадруполь-квадрупольного. Дисперсионные константы для He в возбужденных состояниях 2^1S и 2^3S рассмотрены в работах [39, 40].

Для атомов щелочных металлов расчеты дисперсионной энергии в приближении Хартри — Фока могут претендовать лишь на правильный порядок величины. Поскольку поляризуемость щелочных атомов определяется в основном волновой функцией валентного электрона, весьма эффективным при расчетах оптических характеристик оказался метод модельных потенциалов, а также метод квантового дефекта [41—45]. В качестве модельных потенциалов, используемых для вычисления поляризуемостей и других характеристик щелочных атомов, применяются потенциалы Кратцера [46] и Саймонса [47]. Для этих потенциалов найдены аналитические формулы для поляризуемости [48], сумм сил осцилляторов [49], проведены вариационные расчеты [50]. Таблицы постоянных C_6 , C_8 , C_{10} для систем атом щелочного металла — атом инертного газа приведены в работе [45].

Другая группа работ исходит из выражения для второго порядка теории возмущений (см. (П.3.35))

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = \langle \psi_{AB}^0 | V | \psi_{AB}^{(1)} \rangle, \quad (1.88)$$

где поправочная волновая функция $\psi_{AB}^{(1)}$ находится, согласно вариационной теории возмущений, как решение, минимизирующее функционал Хиллерааса (см. (П.3.42))

$$J[\psi_{AB}^{(1)}] = \langle \psi_{AB}^{(1)} | H_0 - E_0 | \psi_{AB}^{(1)} \rangle + 2\text{Re} \langle \psi_{AB}^{(0)} | V - E_{AB}^{(1)} | \psi_{AB}^{(1)} \rangle. \quad (1.89)$$

Поскольку обменом пренебрегается, то

$$\psi_{AB}^{(0)} = \psi_A^{(0)} \psi_B^{(0)}. \quad (1.90)$$

Подобный подход использовался еще в пионерских работах Хассе [51], Слейтера и Кирквуда [52], где для расчета постоянных

дисперсионного взаимодействия двух атомов водорода были взяты вариационные функции

$$\psi_{AB}^{(1)} = \psi_A^{(1)}\psi_B^{(1)}, \quad \psi_A^{(1)} = c_A d \psi_A^{(0)}, \quad \psi_B^{(1)} = c_B d \psi_B^{(0)}. \quad (1.91)$$

В (1.91) d — вариационный параметр, c_A , c_B — нормирующие множители. В случае многоэлектронных атомов $\psi_A^{(1)}$ и $\psi_B^{(1)}$ строятся из детерминантов с функциями вида (1.91). Применение вариационной теории возмущений к нахождению дисперсионных постоянных получило дальнейшее развитие в серии работ Кутцельнига и Мадера [53—55].

Для нахождения волновых функций $\psi_{AB}^{(1)}$ используют также разложение по базису квадратично интегрируемых функций (метод разложения Штурма — Лиувилля; см. обзор [56]). Впервые этот метод был с успехом применен для вычисления $C_6^{\text{H-H}}$ и $C_8^{\text{H-H}}$ Полиномом и Бичем [57]. Ими были получены значения

$$C_6^{\text{H-H}} = 6,49903, \quad C_8^{\text{H-H}} = 124,399.$$

В дальнейшем значение $C_6^{\text{H-H}}$ неоднократно уточнялось [58—60]. Рекордное число значащих цифр (двадцать пять!) приведено в [61]. В связи с тем, что коэффициент C_6 является лишь первым членом мультипольного ряда, уточнения такого рода имеют чисто математический (а в какой-то степени и спортивный) интерес.

Методы расчета дисперсионных взаимодействий в случае больших молекулярных систем изложены нами ниже, в § 3 этой главы, где подробно описан расчет дисперсионных и индукционных сил методом взаимодействия связей. Критическое рассмотрение методов расчета дисперсионных постоянных C_6 , C_8 , C_{10} содержится в недавней работе [62].

Полуэмпирические методы. Первыми полуэмпирическими формулами, по которым проводились качественные оценки дисперсионных постоянных C_6 , явились приведенные в гл. I формулы Лондона (2.44) и Слейтера — Кирквуда (2.46). Дальнейший прогресс наметился в конце 50-х годов в работах Дальгарно с сотрудниками [8, 63—67], в которых для получения двусторонних оценок C_6^{AB} использовались дипольные суммы, содержащие силы осцилляторов и степени частот переходов:

$$S(k) = \sum_n' f_{n0} \omega_{n0}^k. \quad (1.92)$$

Для малых k суммы (1.92) равны

$$S(0) = \sum_n' f_{n0} = N, \quad (1.93)$$

$$S(1) = \sum_n' f_{n0} \omega_{n0} = 2/3 \langle 0 | (\sum_i \mathbf{p}_i)^2 | 0 \rangle, \quad (1.94)$$

$$S(-1) = \sum_n' f_{n0} \omega_{n0}^{-1} = {}^2/3 \langle 0 | (\sum_i' \mathbf{r}_i)^2 | 0 \rangle, \quad (1.95)$$

$$S(-2) = \sum_n' f_{n0} \omega_{n0}^{-2} = \alpha(0). \quad (1.96)$$

Формула (1.93) представляет собой хорошо известную теорему о суммах сил осцилляторов, (1.96) является фактически определением статической поляризуемости.

В работах [63—67] рассмотрено большое количество газовых смесей. Были составлены довольно обширные таблицы рекомендуемых полуэмпирических значений постоянных C_6 для различных пар атомов и молекул [8, 67, 68]. Ряд полезных неравенств для дисперсионных постоянных получен в работах Брауна и Ребане [69, 70] и Вайнгольда [71].

Важным этапом в области вычисления постоянных дисперсионных сил явилось применение метода моментов, первоначально в форме использования аппроксимации Паде для динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$. Идея применения метода моментов была намечена Беллом [72] и развита затем в работах [73, 74]. Пак [10] получил неравенства для C_6 , C_8 , содержащие моменты $S(k)$ с дробными значениями $k = 3/2$.

подавляющее большинство значений постоянных дисперсионных сил было найдено в рамках полуэмпирического подхода с использованием таких спектроскопических характеристик атомов и молекул, как силы осцилляторов f_{0n} и частоты перехода ω_{0n} , а также путем изучения закона дисперсии. Схема вычисления постоянных C_6^{AB} с использованием спектроскопических характеристик в принципе довольно проста. По заданным спектроскопическим значениям f_{0n} и ω_{0n} вычисляются по формулам (1.93) — (1.96) моменты Дальгарно $S(k)$ (или как частный случай — моменты Коши μ_k). По этим значениям моментов строятся аппроксиманты Паде для поляризуемости $\alpha(\omega)$ исходя из разложения (1.80) (если используются моменты Коши) либо из разложения

$$\alpha(\omega) = - \sum_{k=1}^{\infty} S(-2k-2) \omega^{2k}, \quad \omega < (E_1 - E_0). \quad (1.97)$$

Таблицы значений $S(\pm 1)$, $S(\pm 2)$, $S(-3)$ опубликованы в [75].

Подстановка в формулу Казимира — Польдера (1.52) вместо поляризуемостей их аппроксимантов Паде позволяет найти приближенное значение C_6 . Для построения аппроксиманта Паде можно использовать аппарат непрерывных дробей: поляризуемость $\alpha(\omega)$ представляется в виде бесконечной непрерывной дроби, коэффициенты которой выражаются рекуррентным образом через $S(k)$ [35, 36]. Обрывая эту дробь, получим аппроксимант Паде для $\alpha(\omega)$:

$$\alpha(\omega) \approx P_{n-1}(\omega^2)/Q_n(\omega^2), \quad (1.98)$$

где P_{n-1} и Q_n — полиномы степеней $n - 1$ и n соответственно. Выше отмечалось, что указанная вычислительная процедура устойчива при замене коэффициентов непрерывной дроби их асимптотическими значениями; сказанное относится в равной степени как к расчетам типа *ab initio*, так и к полуэмпирическим расчетам.

В настоящее время наиболее мощными расчетными методами для нахождения оптических и фотоэлектрических характеристик атомов и молекул являются методы теории моментов. Опишем некоторые из них ¹⁾.

Пусть f_{0n} — сила осциллятора, отвечающая частоте ω_{0n} в дискретном спектре, $g(\varepsilon)$ — плотность сил осцилляторов в непрерывном спектре; функция $f(\varepsilon)$, описывающая распределение сил осцилляторов, дается равенством

$$df(\varepsilon) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} f_{0n} \delta(\varepsilon - \omega_{0n}) + g(\varepsilon) \right) d\varepsilon. \quad (1.99)$$

С учетом (1.99) выражение (1.92) может быть записано в виде

$$S(k) = \int_{\omega_{10}}^{\infty} \varepsilon^k df(\varepsilon).$$

В общем случае существует бесчисленное множество неубывающих функций $\varphi(\varepsilon)$ (распределений), имеющих моменты $S(0)$, $S(1)$, $S(2)$, ..., $S(m)$, т. е. таких, что

$$\int_{\omega_{10}}^{\infty} \varepsilon^k d\varphi(\varepsilon) = S(k), \quad k = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (1.100)$$

Оказывается, что среди них имеются дискретные распределения вида

$$d\varphi(\varepsilon) = \sum_{j=1}^{\nu} \rho_j \delta(\varepsilon - \xi_j) d\varepsilon \quad (1.101)$$

(с конечным числом слагаемых), где $\rho_j > 0$, $\omega_{10} \leq \xi_j \leq \infty$ ²⁾.

Для приближенного вычисления интеграла

$$\int_{\omega_{10}}^{\infty} \Omega(\varepsilon) df(\varepsilon),$$

где $\Omega(\varepsilon)$ — произвольная функция, $df(\varepsilon)$ заменяют одним из распределений (1.101), в результате чего получают конечную

¹⁾ В этом пункте излагаемый ниже материал написан при участии А. А. Нудельмана.

²⁾ Мы не останавливаемся на разъяснении возможности $\xi_j = \infty$, отсылая читателя к гл. V монографии [76].

сумму

$$\sum_{j=1}^{\nu} \rho_j \Omega(\xi_j).$$

Если учесть, что динамическая поляризуемость $\alpha(\omega)$ представляется в виде

$$\alpha(\omega) = \int_{\omega_{10}}^{\infty} \frac{df(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - \omega^2}, \quad (1.102)$$

то подобным приемом можно, зная моменты $S(0)$, $S(1)$, \dots , $S(m)$, заменить $\alpha(\omega)$ рациональной функцией

$$\sum_{j=1}^{\nu} \frac{\rho_j}{\xi_j^2 - \omega^2}.$$

Подставляя полученные таким образом рациональные приближения для $\alpha_A(i\omega)$ и $\alpha_B(i\omega)$ в формулу Казимира — Польдера (1.52), находим приближенные значения C_6 .

Для применения этого приема естественно использовать наиболее простые распределения вида (1.101), имеющие заданные моменты. Существуют два простейших распределения, называемые *главными*. Для одного из них (*верхнего главного*) $\xi_\nu = \infty$, для другого (*нижнего главного*) $\xi_\nu < \infty$. Общее количество «свободных» параметров ρ_j и ξ_j в главном распределении должно быть равно $m + 1$, т. е. количеству заданных моментов («несвободными» параметрами могут быть лишь $\xi_1 = \omega_{10}$ и $\xi_\nu = \infty$). Например, при $m = 2$ нижнее $d\bar{\varphi}$ и верхнее $d\bar{\varphi}$ главные распределения имеют вид

$$\begin{aligned} d\bar{\varphi}(\varepsilon) &= \bar{\rho}_1 \delta(\varepsilon - \omega_{10}) d\varepsilon + \bar{\rho}_2 \delta(\varepsilon - \bar{\xi}_2) d\varepsilon, \\ d\bar{\varphi}(\varepsilon) &= \bar{\rho}_1 \delta(\varepsilon - \bar{\xi}_1) d\varepsilon + \bar{\rho}_2 \delta(\varepsilon - \infty) d\varepsilon. \end{aligned}$$

При $m = 3$

$$\begin{aligned} d\bar{\varphi}(\varepsilon) &= \bar{\rho}_1 \delta(\varepsilon - \bar{\xi}_1) d\varepsilon + \bar{\rho}_2 \delta(\varepsilon - \bar{\xi}_2) d\varepsilon, \quad \omega_{10} < \bar{\xi}_1 < \bar{\xi}_2 < \infty, \\ d\bar{\varphi}(\varepsilon) &= \bar{\rho}_1 \delta(\varepsilon - \omega_{10}) d\varepsilon + \bar{\rho}_2 \delta(\varepsilon - \bar{\xi}_2) d\varepsilon + \bar{\rho}_3 \delta(\varepsilon - \infty) d\varepsilon. \end{aligned}$$

Свободные параметры $\bar{\xi}_j$ и $\bar{\xi}_j$ в общем случае могут быть найдены как корни некоторых полиномов, строящихся по заданным моментам, после чего $\bar{\rho}_j$ и $\bar{\rho}_j$ можно найти как решения систем линейных алгебраических уравнений. В [61] для некоторых атомов и молекул вычислены $\bar{\rho}_j$ и $\bar{\xi}_j$ (в [61] они обозначены соответственно через f_j и ε_j). Эти значения использованы далее для расчета постоянных C_6 и C_8 . В табл. II.2 и II.3 приведены достаточно прецизионные значения постоянных C_6 и C_8 для ряда атомов и моле-

кул, найденные вышеописанными полуэмпирическими методами. Сказанное о распределениях полностью (за исключением способов вычисления ξ_j) переносится на тот случай, когда вместо степенных моментов (1.100) известны *обобщенные моменты*

$$\beta_k = \int_{\omega_{10}}^{\infty} u_k(\varepsilon) d\varphi(\varepsilon), \quad k = 0, 1, \dots, m, \quad (1.103)$$

при условии, что «моментные» функции $u_k(\varepsilon)$ образуют *систему Чебышева* (Т-систему) порядка m на $[\omega_{10}, \infty]$ ¹⁾.

Как обсуждалось в начале этого пункта, оценка поляризуемостей сверху и снизу с помощью аппроксимантов Паде позволяет по формуле Казимира — Польдера получать соответствующие оценки для C_6 (см. формулы (1.84), (1.86)). Функции, дающие

Таблица II.2. Значения дисперсионных постоянных C_6^{AB} (нижние значения) и C_8^{AB} (верхние значения) (в ат. ед.) [45]

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	1,47 14,02				
Ne	3,13 32,7	6,87 76			
Ar	9,82 153,7	20,7 344	67,2 1480		
Kr	13,6 226,4	28,7 504	94,3 2170	133 3180	
Xe	18,3 336,6	37,8 744	129 3176	184 4670	261 6860

Погрешность в определении C_6^{AA} и C_8^{AA} оценивается для атомов He, Ne, Ar, Kr, Xe соответственно числами $\pm 0,01$, $\pm 0,40$, $\pm 3,6$, $\pm 0,9$, $\pm 0,8$ и $\pm 0,20$, $\pm 4,4$, ± 88 , ± 740 , ± 1315 .

оценки $\alpha(i\omega)$ снизу и сверху, могут быть построены с помощью методов теории моментов, если воспользоваться теоремой Маркова — Крейна об экстремальных значениях интегралов [76]. Поясим подробнее содержание этой теоремы.

¹⁾ Система функций $\{u_k(\varepsilon)\}$ называется Т-системой порядка m на интервале $[a, b]$, если любой ненулевой обобщенный многочлен $\sum_{k=0}^m a_k u_k(\varepsilon)$ имеет в $[a, b]$ не более m корней.

Для данной функции $\Omega(\varepsilon)$ значение интеграла

$$I(\varphi) = \int_{\omega_{10}}^{\infty} \Omega(\varepsilon) d\varphi(\varepsilon)$$

при φ , пробегающем множество распределений, удовлетворяющих (1.103), изменяется в некоторых определенных границах:

$$I_{\min} \leq I(\varphi) \leq I_{\max}. \quad (1.104)$$

Теорема Маркова — Крейна утверждает: если присоединение функции $\Omega(\varepsilon)$ к T-системе $\{u_k(\varepsilon)\}_0^m$ приводит снова к T-системе (порядка $m+1$), то одна из границ в (1.104) достигается при $\varphi = \bar{\varphi}$, а другая — при $\varphi = \bar{\bar{\varphi}}$.

Таблица II.3. Значения дисперсионной постоянной C_0^{AB} (ват. ед.) [68]

	H	Li	N	O	H ₂	N ₂	O ₂	NH ₃	H ₂ O	NO	N ₂ O
H	6,499										
Li	66,46	1387									
N	12,27	112,0	24,12								
O	9,311	78,71	18,82	14,94							
H ₂	8,806	82,97	17,02	13,12	12,11						
N ₂	21,08	184,2	41,99	33,03	29,47	73,39					
O ₂	19,16	166,3	38,47	30,43	26,89	67,39	62,01				
NH ₃	23,72	221,5	46,33	35,98	32,78	80,48	73,62	89,08			
H ₂ O	16,68	149,4	33,06	25,92	23,25	57,68	52,93	63,41	45,37		
NO	20,49	179,9	40,92	32,24	28,68	71,55	65,75	78,38	56,23	69,78	
N ₂ O	33,75	304,3	66,76	52,29	46,97	116,4	106,8	128,1	91,58	113,5	184,9

Важно, что при выполнении условия теоремы Маркова — Крейна экстремальные распределения не зависят от вида функции $\Omega(\varepsilon)$. Поэтому, если при каждом z из некоторого интервала функции $\Omega(\varepsilon, z)$ удовлетворяют указанному условию, то для функций вида

$$F(z) = \int_{\omega_{10}}^{\infty} \Omega(\varepsilon, z) d\varphi(\varepsilon), \quad (1.105)$$

где распределение $d\varphi(\varepsilon)$ удовлетворяет условию

$$\int_{\omega_{10}}^{\infty} u_k(\varepsilon) d\varphi(\varepsilon) = \beta_k, \quad k = 0, 1, \dots, m, \quad (1.106)$$

имеют место неравенства

$$F_{\min}(z) \leq F(z) \leq F_{\max}(z),$$

в которых $F_{\min}(z)$ и $F_{\max}(z)$ получаются при подстановке в (1.105) соответствующего главного распределения, т. е. имеют вид

$$\sum_{j=1}^{\nu} \Omega(\xi_j, z) \rho_j.$$

Приведем пример использования теоремы Маркова — Крейна. Пусть для динамической поляризуемости $\alpha(\omega)$ известна следующая эмпирическая информация:

$$\alpha(\omega_k) = \beta_k, \quad k = 1, 2, \dots, m; \quad 0 \leq \omega_1 < \omega_2 < \dots < \omega_m < \omega_{10}, \quad (1.107)$$

где β_k — численные значения поляризуемости при $\omega = \omega_k$. Кроме того, учтем, что (см. (1.93))

$$\int_{\omega_{10}}^{\infty} df(\varepsilon) = N. \quad (1.108)$$

Соотношения (1.107), (1.108) имеют вид (1.106), если положить $u_k(\varepsilon) = 1/(\varepsilon^2 - \omega_k^2)$, $u_0(\varepsilon) = 1$ ($\beta_0 = N$). Оценке подлежат функция $\alpha(i\omega)$, которую в силу (1.102) можно представить в виде (1.105), где

$$\Omega(\varepsilon, z) = 1/(\varepsilon^2 + z) \quad (z = \omega^2).$$

Согласно теореме Маркова — Крейна при нечетном m ($= 2\nu - 1$) экстремальная функция, отвечающая нижнему главному распределению, имеет вид

$$\sum_{j=1}^{\nu} \frac{\bar{\rho}_j}{\bar{\xi}_j^2 + \omega^2}, \quad (1.109)$$

где $\bar{\rho}_j$ и $\bar{\xi}_j$ определяются из системы уравнений

$$\sum_{j=1}^{\nu} \frac{\bar{\rho}_j}{\bar{\xi}_j^2 - \omega_k^2} = \beta_k, \quad k = 1, 2, \dots, 2\nu - 1, \quad (1.110)$$

$$\sum_{j=1}^{\nu} \bar{\rho}_j = N,$$

получающейся из (1.103) при $d\varphi = d\bar{\varphi}$.

Экстремальная функция, отвечающая верхнему главному распределению, имеет вид

$$\frac{\bar{\rho}_1}{\omega_{10}^2 + \omega^2} + \sum_{j=2}^{\nu} \frac{\bar{\rho}_j}{\bar{\xi}_j^2 + \omega^2} \quad (1.111)$$

при условиях

$$\frac{\bar{\rho}_1}{\omega_{10}^2 - \omega_k^2} + \sum_{j=2}^{\nu} \frac{\bar{\rho}_j}{\xi_j^2 - \omega_k^2} = \beta_k, \quad k = 1, 2, \dots, 2\nu - 1, \quad (1.112)$$

$$\sum_{j=1}^{\nu} \bar{\rho}_j = N.$$

Аналогично отыскиваются экстремальные функции при четном m .

Эти экстремальные функции были получены из других соображений в работах [77—79] и использовались для нахождения постоянных C_6 . Связь экстремальных функций с главными распределениями обобщенных моментов отмечена в работе Тулуба [80].

В последующей работе Нудельмана и Тулуба [81] задача о нахождении экстремальных функций сведена к отысканию экстремальных решений интерполяционной задачи в специальном классе аналитических функций, исследованной ранее Крейном и Нудельманом [76] (см. также [87]). Это позволило получить экстремальные функции непосредственно по данным (1.107), (1.108), минуя нахождение параметров главных распределений. В той же работе получены экстремальные функции для случая, когда наряду с условиями (1.107), (1.108) задается асимптотическое поведение $\alpha(\omega)$ вблизи некоторых частот в сплошном спектре ($\alpha(\omega)$ рассматривается при комплексных ω , находящихся в верхней полуплоскости; асимптотика вблизи ω_i задается многочленом по степеням $\omega - \omega_i$). Попутно получена в замкнутой форме формула для аппроксиманта Паде при многоточечной аппроксимации.

§ 2. Сходимость мультипольного разложения

2.1. Ряд теории возмущений и мультипольное разложение.

В предыдущем параграфе был дан подробный вывод формул для мультипольного разложения оператора межмолекулярного взаимодействия $V(R)$. Далее это разложение было подставлено в выражение для энергии возмущений во втором порядке, что позволило получить расчетные формулы (1.40), (1.41) для атомов в S -состояниях и (1.57), (1.58) в общем случае. В данном параграфе мы рассмотрим более детально условия применимости как мультипольного разложения, так и теории возмущений в целом.

На расстояниях $R \gtrsim 10 \div 15a_0$ потенциал межмолекулярного взаимодействия $V(R)$ с хорошей точностью может рассматриваться как возмущение¹⁾ к сумме гамильтонианов изолированных

¹⁾ Для длинных молекул область применимости теории возмущений сдвигается в сторону больших расстояний; относительно методов расчета взаимодействия больших молекул см. ниже, § 3 этой главы.

ных молекул $H_A + H_B = H_0$:

$$H = H_0 + V(R). \quad (2.1)$$

При этих расстояниях обменные эффекты пренебрежимо малы и для расчета энергии взаимодействия может быть применена теория возмущений Релея — Шредингера. Энергия взаимодействия представляется в виде ряда по различным порядкам теории возмущений

$$E_{\text{Coul}}(R) = E_{\text{el}}^{(1)}(R) + \sum_{i=2}^{\infty} E_{\text{pol}}^{(i)}(R), \quad (2.2)$$

члены которого даются стандартными формулами квантовой механики (см. § 3 Приложения II). Подчеркнем, что в (2.2) обмен электронов не учитывается, т. е. энергия (2.2) является чисто кулоновской, что и отражено в индексе Coul, смысл остальных нижних индексов разъяснен в гл. I.

Сходимость ряда теории возмущений (2.2) исследовалась только для простых систем: H_2^+ [82—84], H_2 [85, 86]. Табл. II.4 и II.5 составлены на основе расчетов Колоса для основного $1^1\Sigma_g^+$ и возбужденного $B^1\Sigma_u^+$ состояний системы $\text{H} - \text{H}$ [85, 86]; $\Delta(n)$ определяется как

$$\Delta(n) = \frac{1}{E_{\text{Coul}}} \left\{ E_{\text{Coul}} - \left[E_{\text{el}}^{(1)} + \sum_{i=2}^n E_{\text{pol}}^{(i)} \right] \right\} \cdot 100\%. \quad (2.3)$$

В качестве E_{Coul} бралась кулоновская энергия, рассчитанная вариационным методом. Из табл. II.4 следует, что при $R \geq 8a_0$ два члена ряда теории возмущений хорошо аппроксимируют

Т а б л и ц а II.4. Оценка точности первых членов ряда теории возмущений для основного состояния $\text{H}-\text{H}$ (энергия в см^{-1}) [85]

R, a_0	4	6	8	10	12
$E_{\text{pol}}^{(2)}$	560,0	-53,667	-8,028	-1,809	-0,557
$E_{\text{el}}^{(3)}$	-109,854	1,396	0,298	0,025	0,0024
$\Delta(2)$	—	6,5%	1,8%	1,1%	—
$\Delta(3)$	—	8,5%	1,8%	0,27%	—

Относительно обозначения $\Delta(n)$ см. (2.3).

кулоновскую энергию. При $R = 10a_0$ учет второго приближения теории возмущений позволяет найти почти 99% от вариационной кулоновской энергии.

Результаты расчета для возбужденного $B^1\Sigma_u^+$ -состояния приведены в табл. II.5 для трех расстояний [86]. Здесь прежде всего обращает на себя внимание большая величина обменной энергии еще на расстоянии $15a_0$. Это объясняется большим радиусом электронных оболочек в возбужденных состояниях. Вклад высших по отношению ко второму приближений теории возмущений достаточно мал и быстро убывает с расстоянием.

Таблица II.5. Вклады в полную энергию (в см^{-1}) взаимодействия двух атомов H в $B^1\Sigma_u^+$ -состоянии [86]

R, a_0	12	15	18
$E_{\text{int}}^{\text{tot}}$	-927,2 100%	-117,3 100%	-45,2 100%
E_{Coul}	-210,5 22,7%	-81,2 69,2%	-44,0 97,3%
E_{ex}	-716,7 77,3%	-36,1 30,8%	-1,2 2,7%
$E_{\text{el}}^{(1)}$	-155,4 16,8%	-73,4 62,5%	-41,9 92,7%
$E_{\text{pol}}^{(2)}$	-44,8 4,8%	-7,4 6,3%	-1,9 4,2%
$\sum_{i=3}^{\infty} E_{\text{pol}}^{(i)}$	-10,3 1,1%	-0,4 0,3%	-0,2 0,4%
$\Delta(2)$	4,8%	0,58%	0,41%

На больших расстояниях используется мультипольное приближение. Каждый член ряда теории возмущений (1.2) разлагается в ряд по обратным степеням межмолекулярного расстояния, в результате получаем ряд

$$E_{\text{Coul. as}}(R) = - \sum_{n=k}^{\infty} C_n/R^n, \quad (2.4)$$

где k определяется первым не равным нулю мультипольным моментом каждой из взаимодействующих молекул (см. табл. I.3).

Запись энергии в виде ряда по степеням R^{-1} справедлива при отсутствии перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул. Выражение для мультипольного разложения оператора $1/r_{12}$ (см. (1.9)) было получено при условии $R > (r_a + r_b)$. В общем случае биполярное разложение оператора кулоновского взаимодействия двух электронов записывается через присоединенные полиномы Лежандра [2—4]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-l_1}^{l_1} B_{l_1 l_2}^{|m|}(r_{1a}, r_{2b}, R) P_{l_1}^m(\cos \theta_{1a}) P_{l_2}^m(\cos \theta_{2b}) e^{-m(\varphi_{1a} - \varphi_{2b})}, \quad (2.5)$$

где $l_<$ обозначает наименьшее из l_1 и l_2 . Выражения для коэффициентов $B_{l_1 l_2}^{[m]}$ различны в четырех возможных областях изменения переменных, отвечающих различным случаям перекрывания электронных облаков (рис. II.2):

$$B_{l_1 l_2}^{[m]I} = \frac{(-1)^{l_2+|m|} (l_1 + l_2)!}{(l_1 + |m|)! (l_2 + |m|)!} \frac{r_{1a}^{l_1} r_{2b}^{l_2}}{R^{l_1+l_2+1}}, \quad (2.6a)$$

$$B_{l_1 l_2}^{[m]II} = \frac{1}{D_{l_1 l_2}^{[m]}} \sum_{s, t=0}^{2(l_1+l_2+1)} A_{l_1 l_2, st}^{[m]} r_{2a}^{s-l_1-1} r_{2b}^{t-l_2-1} R^{l_1+l_2-s-t+1}, \quad (2.6б)$$

$$B_{l_1 l_2}^{[m]III} = \begin{cases} \frac{(-1)^{l_1+l_2} (l_2 - |m|)!}{(l_1 + |m|)! (l_2 - l_1)!} \frac{r_{1a}^{l_1}}{r_{2b}^{l_2+1}} R^{l_2-l_1}, & l_2 \geq l_1, \\ 0, & l_2 < l_1, \end{cases} \quad (2.6в)$$

$$B_{l_1 l_2}^{[m]IV} = \begin{cases} \frac{(l_1 - |m|)!}{(l_2 + |m|)! (l_1 - l_2)!} \frac{r_{2b}^{l_2}}{r_{1a}^{l_1+1}} R^{l_1-l_2}, & l_1 \geq l_2, \\ 0, & l_1 < l_2. \end{cases} \quad (2.6г)$$

Значения величин $D_{l_1 l_2}^{[m]}$ и $A_{l_1 l_2, st}^{[m]}$ затабулированы для $l_1, l_2 = 0, 1, 2, 3$. Для $B_{l_1 l_2}^{[m]II}$ в [88] получена замкнутая формула. В области I разложение (1.13) совпадает с (2.5).

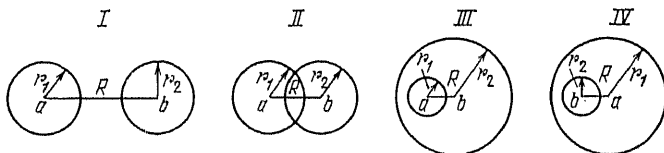


Рис. II.2. Области определения коэффициентов биполярного разложения (2.5) оператора кулоновского взаимодействия.

Мультипольное приближение (2.4) отвечает подстановке в матричные элементы энергии взаимодействия разложения (2.5) с коэффициентами $B_{l_1 l_2}^{[m]I}$ в форме (2.6a) и, следовательно, отвечает пренебрежению перекрыванием электронных оболочек взаимодействующих молекул. Это означает пренебрежение экспоненциально убывающими членами.

Суммирование разложений по R^{-1} для каждого порядка теории возмущений приводит к разложению (2.4). Если при этом ограничиться только вторым порядком теории возмущений, то есть опасность, что оставленные члены будут того же порядка величины, что и неучитываемые в следующих порядках теории возмущений. Так, для Π_2^+ разложение в мультипольный ряд

имеет следующий вид [89]:

$$\begin{aligned} E^{(2)}(R) &= -\frac{9}{2R^4} - \frac{15}{R^6} - \frac{525}{4R^8} - \frac{2835}{4R^{10}} - O(R^{-12}), \\ E^{(3)}(R) &= -\frac{213}{2R^7} - \frac{1773}{R^9} - O(R^{-11}), \\ E^{(4)}(R) &= -\frac{3555}{32R^8} - \frac{80379}{8R^{10}} - O(R^{-12}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Из (2.7) следует, что проводить учет членов до R^{-10} включительно во втором порядке теории возмущений имеет смысл только в том случае, если считаются поправки к энергии взаимодействия также в третьем и четвертом порядках. Такая ситуация имеет место для $\text{H} - \text{H}^+$. В случае нейтральных систем во втором порядке можно учитывать большее число членов. Так, для $\text{H} - \text{H}$ [90, 91]

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= -\frac{6,49}{R^8} - \frac{1,24 \cdot 10^3}{R^8} - \frac{3,28 \cdot 10^3}{R^{10}} - \frac{1,21 \cdot 10^3}{R^{12}} - O(R^{-14}), \\ E^{(3)} &= \frac{3,47 \cdot 10^3}{R^{11}} + \frac{2,91 \cdot 10^6}{R^{13}} + O(R^{-15}), \\ E^{(4)} &= -\frac{1,24 \cdot 10^2}{R^{13}} - O(R^{-14}). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Во втором порядке могут быть сохранены члены до R^{-10} включительно.

Следует, однако, отметить, что стремление к сохранению большого числа членов в разложении по R^{-1} может приводить не к улучшению, а к ухудшению результатов, так как мультипольные ряды относятся к классу расходящихся асимптотических рядов. Строгое доказательство этого факта было дано Альрихсом [92]. Доказательство расходимости мультипольного разложения для простейших систем см. в работах [93—95]. В практических расчетах на невозможность с уменьшением R аппроксимации функции несколькими первыми членами ряда указывает возрастание членов ряда с ростом номера члена. Остановимся на этих вопросах более подробно.

2.2. Исследование сходимости мультипольного разложения. Впервые вопрос сходимости мультипольного разложения был рассмотрен Бруксом [93] на примере модельной системы из двух трехмерных гармонических осцилляторов. В этом случае интегралы, появляющиеся во втором порядке теории возмущений при подстановке мультипольного разложения оператора взаимодействия, могут быть вычислены точно. Брукс получил следующее разложение:

$$E_{\text{диср. ас}}^{(2)} = \frac{1}{\omega R^2} \sum_{L=2}^{\infty} \frac{(2L)! (2^L - 2)}{2^{2L} L! L} \frac{1}{(\omega\alpha)^L} \frac{1}{R^{2L}}, \quad (2.9)$$

где ω — частота осциллятора, α — поляризуемость. Для всех конечных R общий член ряда (2.9) не стремится к нулю при росте L . Применим признак сходимости Даламбера и найдем предел отношения $(n + 1)$ -го члена ряда к n -му:

$$\frac{c_{n+1}}{c_n} = \frac{(2n+1)(2n+2)}{2(n+1)R^2} \underset{n \gg 1}{\approx} \frac{2n}{R^2}.$$

Следовательно, ряд расходится при всех конечных R . Поскольку волновая функция гармонического осциллятора убывает с расстоянием как $\exp(-\beta r^2)$, т. е. отвечает более быстрому закону убывания, чем это имеет место для молекулярных волновых функций, убывающих как $\exp(-\beta r)$, то следует ожидать расходимости мультипольного разложения и в случае реальных молекул.

Из вида ряда (2.9) следует, что первые члены ряда при больших R убывают, причем убывание это тем более быстрое, чем больше R . Однако при любом фиксированном R всегда найдется n , начиная с которого члены ряда будут возрастать. Приближение, даваемое первыми членами ряда, тем лучше, чем больше R . Такие ряды относятся к классу *асимптотических* (Пуанкаре), иногда их называют *полусходящимися* (Стилтьес) [96]. Определение асимптотических рядов см. в § 3 Приложения II, соотношения (П. 3.52), (П. 3.53).

В уже цитированной выше работе Брукса [93] намечен ход общего доказательства асимптотичности мультипольного ряда. Однако это доказательство нельзя признать корректным, так как автор пренебрег разницей между собственными функциями точного гамильтониана и собственными функциями гамильтониана, в котором оператор взаимодействия заменен конечным мультипольным разложением, и, в частности, не учел антисимметричности точной волновой функции. В последующих работах доказательство расходимости мультипольного ряда для конкретных систем отождествлялось с доказательством его асимптотичности. Обоснование для подобного вывода заключается в том, что, поскольку во всех рассмотренных случаях энергия взаимодействия при больших R с хорошей точностью аппроксимируется первыми членами ряда, расходимость ряда указывает на его принадлежность к классу полусходящихся, или асимптотических, рядов. Строгое доказательство асимптотичности мультипольного ряда для произвольной нерелятивистской системы дано Альрихсом [92]. Мы не будем здесь приводить ход общего доказательства, отсылая читателя к цитированной работе [92], а остановимся на двух хорошо изученных простых системах NH^+ и H_2 .

Вопрос сходимости мультипольного разложения для системы атом водорода — протон был подробно исследован в работах Дальгарно с сотрудниками [89, 94, 97]. В этом случае удается

получить точные аналитические выражения для коэффициентов мультипольного ряда. Согласно [94],

$$E_{\text{pol. as}}^{(2)}(\text{H}_2^+, {}^2\Sigma_g) = -2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(2l+2)!(l+2)}{l(l+1)} \frac{1}{(2R)^{2l+2}}. \quad (2.10)$$

Нетрудно убедиться, воспользовавшись, например, признаком сходимости Даламбера, что ряд (2.10) расходится при любом конечном R .

Хотя для каждого фиксированного R асимптотический ряд расходится, существует оптимальное n , при котором представление функции рядом является наилучшим. На практике при суммировании мультипольного ряда его обрывают на члене, после которого начинается возрастание, далее берется сумма всех членов до наименьшего плюс половина наименьшего члена [89]. Запись энергии в виде ряда по степеням R^{-1} означает, как уже указывалось выше, пренебрежение экспоненциально убывающими членами. Результат, оказывается, не зависит от того, разлагаем ли мы оператор в матричных элементах, входящих в выражение для $E^{(2)}$, либо конечное выражение для $E^{(2)}$, если в последнем пренебречь экспоненциально убывающими членами. Эквивалентность этих двух способов разложения была продемонстрирована Дальгарно и Лином [97] на примере расчета энергии взаимодействия атома H в основном состоянии с H^+ во втором порядке теории возмущений. Полученное ими точное выражение энергии $E_{\text{pol}}^{(2)}$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} E_{\text{pol}}^{(2)} &= \sum_p |\langle 0 | V | p \rangle|^2 / (E_0 - E_p) = \\ &= \frac{1}{R^2} \{ 5 - (4R^2 + 8R + 10) e^{-2R} + (4R^3 + 7R^2 + 8R + 5) e^{-4R} \} - \\ &\quad - \frac{2}{R^2} \{ (R+1)^2 e^{-2R} (1 + e^{-2R}) \text{Ei}(2R) + \\ &\quad + [(R-1)^2 e^{-2R} + (R^2 + 2R - 3) + (4R+4) e^{-2R}] \text{Ei}(-2R) - \\ &\quad - 2(R+1)^2 e^{-2R} (1 + e^{-2R}) (\gamma + \lg 2R) \}, \quad (2.11) \end{aligned}$$

где $\gamma = 0,57721$ — константа Эйлера. После пренебрежения в (2.11) экспоненциально убывающими членами получаем

$$\bar{E}_{\text{pol}}^{(2)} = \frac{2}{R^2} \left[\frac{5}{2} - (R+1)^2 e^{-2R} \text{Ei}(2R) - (R-1)^2 e^{-2R} \text{Ei}(-2R) \right]. \quad (2.12)$$

Экспоненты в выражении (2.12) компенсируются экспонентами, входящими в асимптотическое разложение $\text{Ei}(x)$. Разлагая

в (2.12) интегральные экспоненты в ряд по $1/R$, получаем для $E_{\text{pol}}^{(2)}$ выражение, совпадающее с (2.10). Значения энергии (2.11), (2.12) и (2.10) приведены в табл. II.6. Как следует из таблицы,

Таблица II.6. Энергия взаимодействия (в ридбергах) в основном состоянии H_2^+ в различных приближениях [97]

R, a_0	$E_{\text{pol}}^{(2)}$	$\bar{E}_{\text{pol}}^{(2)}$	$E_{\text{pol.as}}^{(2)}$
1	0,39862	0,36386	2,2500
2	0,14051	0,26481	0,39844
4	0,019548	0,022845	0,022242
6	0,0038579	0,0039255	0,0039196
8	0,0011658	0,0011672	0,0011671
10	0,0004666	0,0004662	0,0004662

начиная с $R \geq 4a_0$, ошибка от отбрасывания экспоненциально убывающих членов при переходе от точного выражения (2.11) к выражению (2.12) гораздо больше, чем при последующем разложении по R^{-1} . Отметим, что такая картина имеет место для основного состояния H_2^+ , в случае возбужденных состояний ситуация меняется [99].

Для систем более сложных, чем H_2^+ , получить аналитический вид мультипольного разложения не удастся. Для H_2 Юнг [95], построив мажорирующий ряд, доказал расходимость мультипольного разложения во втором порядке теории возмущений. Поскольку доказательство Юнга представляет интерес с методической стороны, как пример применения вариационного принципа Хиллерааса, воспроизведем его основные моменты.

Рассмотрим систему из двух атомов H в основном состоянии; функция нулевого приближения

$$\Psi^{(0)} = \psi_a^{1s}(r_{1a}) \psi_b^{1s}(r_{2b}). \quad (2.13)$$

В качестве исходной возьмем формулу (1.40), записанную в виде

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} E_{l_1 l_2}^{(2)} R^{-2(l_1+l_2+1)}, \quad (2.14)$$

где $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ обозначает двойную сумму в (1.41), которую можно представить в виде

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B) | \Psi_{l_1 l_2 0}^{(1)} \rangle, \quad (2.15)$$

если воспользоваться формулой (II.3.35). Для компактности обозначим

$$\Theta_{l_1 l_2}^m = Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B). \quad (2.16)$$

Оценка $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ сверху может быть проведена с помощью вариационного принципа Хиллерааса (см. (П.3.41), (П.3.42)):

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} \leq E_{l_1 l_2}^{(2)}, \quad (2.17)$$

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} = \langle \tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} | H_0 - E^{(0)} | \tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} \rangle + 2 \langle \Psi^{(0)} | \theta_{l_1 l_2}^0 | \tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} \rangle. \quad (2.18)$$

Функцию $\tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)}$ выберем, следуя аппроксимации Кирквуда (П.3.44):

$$\tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} = c \chi, \quad (2.19)$$

$$\chi = \frac{\theta_{l_1 l_2}^0 \Psi^{(0)}}{\langle \theta_{l_1 l_2}^0 \Psi^{(0)} | \theta_{l_1 l_2}^0 \Psi^{(0)} \rangle^{1/2}}, \quad (2.20)$$

где функция χ нормирована, а коэффициент c ищется из условия минимума $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ [100], что дает

$$c = \frac{\langle \chi | \theta_{l_1 l_2}^0 | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \chi | H^{(0)} | \chi \rangle - E^{(0)}}. \quad (2.21)$$

Подстановка (2.19)–(2.21) в (2.18) приводит к

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} = - \frac{\langle \chi | \theta_{l_1 l_2}^0 | \Psi^{(0)} \rangle^2}{\langle \chi | H^{(0)} | \chi \rangle - E^{(0)}}. \quad (2.22)$$

Вычисление входящих в (2.22) интегралов позволяет получить в явном виде общий член ряда, мажорирующего ряд (2.14):

$$\begin{aligned} \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} E_{l_1 l_2}^{(2)} R^{-2(l_1 + l_2 + 1)} &\leq \frac{(2l_1 + 2l_2)! (2l_1 + 2) (2l_2 + 2)}{\left(\frac{l_1}{l_1 + 1} + \frac{l_2}{l_2 + 1} \right) R^{2(l_1 + l_2 + 1)}} < \\ &< -2 \frac{2l_1 + 2l_2}{2l_1} \frac{(l_1 + 1) (2l_1)!}{(2R)^{2l_1 + 1}} \frac{(l_2 + 1) (2l_2)!}{(2R)^{2l_2 + 1}}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Верхняя граница (отрицательная) может быть сколь угодно велика по абсолютному значению при достаточно больших l . В результате n -й член разложения не стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$. Ряд (2.14) расходится при всех конечных R .

Тем не менее на достаточно больших расстояниях мультипольное разложение вполне удовлетворительно описывает поведение энергий взаимодействия. Первые члены разложения достаточно быстро убывают и дают хорошую аппроксимацию поляризационной энергии (табл. II.7)¹).

¹) Величину ошибки, вносимой мультипольным разложением, в некоторых работах называют энергией перекрытия (penetration energy) [100a]: $E_{\text{pen}}^{(2)} = E_{\text{pol}}^{(2)} - E_{\text{pol as}}^{(2)}$.

Таблица II.7. Оценка точности мультипольного разложения поляризационной энергии (в см^{-1}) для основного состояния Н—Н [85]

R	$E_{\text{pol}}^{(2)}$	$E_{\text{pol.as}}^{(2)}$	$\frac{E_{\text{pol}}^{(2)} - E_{\text{pol.as}}^{(2)}}{E_{\text{pol}}^{(2)}} \cdot 100\%$
6	-53,67	-52,8	1,62%
8	-8,028	-8,28	3,13%
10	-1,809	-1,83	1,16%
12	-0,557	-0,557	0

В возбужденных состояниях в связи с большей размазанностью электронного облака сходимость мультипольных сумм к точному значению энергии хуже, чем в основном состоянии. Расчет Колоаса [86] энергии взаимодействия системы Н—Н в состояниях $B^1\Sigma_u^+$, диссоциирующем на атомы Н в $1s$ - и $2p\sigma$ -состояниях, показал, что вплоть до $R \sim 20 a_0$ мультипольное разложение $E_{\text{pol.as}}$ плохо аппроксимирует E_{pol} , в то же время аппроксимация энергии первого приближения $E_{\text{el}}^{(1)}$ вполне удовлетворительна (табл. II.8).

Таблица II.8. Точность мультипольного разложения для $B^1\Sigma_u^+$ -состояния Н—Н [86] (энергия в см^{-1})

R, a_0	$E_{\text{el}}^{(1)}$	$E_{\text{el.as}}^{(1)}$	$\frac{E_{\text{el}}^{(1)} - E_{\text{el.as}}^{(1)}}{E_{\text{el}}^{(1)}} \cdot 100\%$	$E_{\text{pol}}^{(2)}$	$E_{\text{pol.as}}^{(2)}$	$\frac{E_{\text{pol}}^{(2)} - E_{\text{pol.as}}^{(2)}}{E_{\text{pol}}^{(2)}} \cdot 100\%$
12	-155,41	-140,96	9,3%	-44,8	—	—
15	-73,37	-72,17	1,6%	-7,4	-5,6	24%
18	-41,86	-41,77	0,2%	-1,9	-1,6	15,8%
20	-30,46	-30,45	0,03%	-0,88	-0,71	19,3%

Следует заметить, что случай H_2 несколько особый, так как при переходе от основного к возбужденному состоянию поляризуемость молекулы H_2 меняется во много раз. В случае других многоэлектронных молекул переход от основного к возбужденному состоянию не столь разительно влияет на величину поляризуемости и следует ожидать, что качество мультипольной аппроксимации не будет столь резко ухудшаться.

2.3. Устранение расходимости. Метод «неразложенных» энергий. Как отмечалось выше, причиной расходимости мультипольного ряда является использование разложения по R^{-n} , применимого лишь в области I (см. рис. II.2), во всем пространстве. Представляется естественным, что использование в каждой из

четырёх областей рис. II.2 своего биполярного разложения должно давать сходящиеся по l_1, l_2 ряды. Первой работой в этом направлении явился расчет $E_{\text{po1}}^{(2)}$ для H^+ Кусаксом [101] ($E_{\text{po1}}^{(2)}$ сводится в данном случае к индукционной энергии). Рассматриваемая система одноэлектронна, поэтому разлагается только оператор r_{1b}^{-1} . Разложение (1.4) справедливо лишь в области $r_1 < R$. Кусакс взял в каждой области свое разложение:

$$\frac{1}{r_{1b}} = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{R^{l+1}} P_l(\cos \theta), & r < R, \\ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{R^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), & r > R. \end{cases} \quad (2.24)$$

Постановка разложений (2.24) в уравнение для поправки первого приближения $\psi^{(1)}$ позволило Кусаксу представить $E^{(2)}$ в виде некоторого сходящегося разложения. Им были получены явные выражения для дипольной и квадрупольной составляющих индукционной энергии. При $R \rightarrow \infty$ они переходят в выражения для мультипольных составляющих, полученные Дальгарно с сотрудниками [97, 94].

Общий подход был развит Криком и Митом [102]. Авторы исходят из выражения для $E^{(2)}$ (см. (П.3.35)), где $\psi^{(1)}$ удовлетворяет уравнению (П.3.386). Входящие в оператор возмущения операторы r_{ia}^{-1}, r_{jb}^{-1} разлагаются в ряд (2.24), операторы r_{ij}^{-1} — в ряд (2.5) с коэффициентами, определяемыми в каждой области согласно (2.6). Оператор возмущения может быть представлен как сумма компонент с определенными значениями l_1 и l_2 :

$$V = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} V_{l_1 l_2}, \quad (2.25)$$

где $V_{l_1 l_2}$ является суммой членов разложений (2.5), (2.6) и (2.24) по m и по всем взаимодействующим электронам i, j .

Поскольку V разлагается в ряд по произведениям множителей, каждый из которых характеризуется определенной симметрией относительно вращений и нумеруется угловым моментом, находящаяся из уравнения (П.3.386) функция $\psi^{(1)}$ также может быть представлена в виде соответствующего разложения:

$$\psi^{(1)} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \psi_{l_1 l_2}^{(1)}. \quad (2.26)$$

В результате уравнение (П.3.386) распадается на уравнения для каждой из $\psi_{l_1 l_2}^{(1)}$:

$$(H_0 - E^{(0)}) \psi_{l_1 l_2}^{(1)} + (V_{l_1 l_2} - E^{(1)} \delta_{l_1 0} \delta_{l_2 0}) \psi^{(0)} = 0. \quad (2.27)$$

Если состояния взаимодействующих молекул сферически симметричны, то правила отбора дают

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(0)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V_{00} | \psi^{(0)} \rangle. \quad (2.28)$$

Подстановка разложений (2.25), (2.26) в выражение для энергии второго порядка (П.3.35) дает, учитывая правила отбора по угловому моменту,

$$E^{(2)} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} E_{l_1 l_2}^{(2)}, \quad (2.29)$$

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi_{l_1 l_2}^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V_{l_1 l_2} | \psi_{l_1 l_2}^{(1)} \rangle. \quad (2.30)$$

Однако решение уравнения (2.27) для большинства взаимодействий очень затруднительно, поэтому привлекают вариационные методы, в частности вариационный принцип Хиллерааса (см. (2.17), (2.18)). Вариационная функция $\tilde{\psi}_{l_1 l_2}^{(1)}$ предполагается ортогональной $\psi^{(0)}$ и ищется из условия минимума энергии. Подобная процедура, но с более сложными выражениями применяется и для высших приближений теории возмущений.

Свой метод авторы [102] назвали методом «неразложенных» энергий, а слагаемые в (2.29) — индивидуальными «неразложенными» энергиями. Это название следует признать неудачным, так как в действительности энергия разлагается в ряд по частичным составляющим $E_{l_1 l_2}^{(2)}$, только это разложение не ведется по степеням R^{-n} . Каждая частичная составляющая $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ стремится при $R \rightarrow \infty$ либо к нулю, либо к какому-нибудь из членов мультипольного разложения. Так, в случае $H - H^+$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E^{(1)} = 0, \quad \lim_{R \rightarrow \infty} E_0^{(2)} = 0, \quad (2.31)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_l^{(2)} = -c_{2l+2}^{(2)} R^{-(2l+2)}, \quad l > 0,$$

где

$$c_{2l+2}^{(2)} = \frac{(2l+2)!(l+2)}{2^{2l+2l}(l+1)}. \quad (2.32)$$

В результате получаем мультипольное разложение (2.10) индукционной энергии взаимодействия в системе $H - H^+$.

Частичные энергии $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ содержат экспоненциально убывающие члены и лишь в пределе $R \rightarrow \infty$ совпадают с мультипольными составляющими. Поэтому проблема сходимости в ряду (2.29) не возникает. Это наглядно показано на рис. II.3, где для системы $H - H^+$ приведены отношения суммы частичных энергий к точному значению энергии

$$\alpha(n) = \left(\sum_{l=0}^n E_l^{(2)} \right) / E_{\text{точн}}^{(2)}$$

в широкой области расстояний. С увеличением n эти отношения одинаково стремятся к единице как для малых, так и для больших расстояний.

Для нейтральных атомов в сферически симметричных состояниях частичные энергии стремятся при больших R к соответствующим дисперсионным энергиям. Так, для Н — Н

имеем [102]

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{1,1}^{(2)} = C_6^{(2)} R^{-6},$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} 2E_{1,2}^{(2)} = C_8^{(2)} R^{-8}, \quad (2.33)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} (2E_{1,3}^{(2)} + E_{2,2}^{(2)}) = C_{10}^{(2)} R^{-10}.$$

Сравнение поведения частичных энергий $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ с мультипольными составляющими дисперсионной энергии указывает на значения R , при которых мультипольное разложение перестает быть корректным (рис. II.4).

Метод «неразложенных» энергий был применен Митом и соавторами для исследования поведения поляризационной энергии

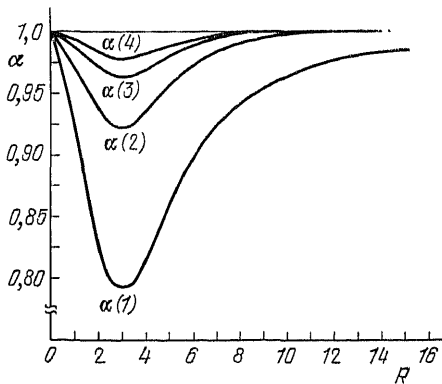


Рис. II.3. График, иллюстрирующий сходимость разложения по частичным индукционным энергиям для системы Н—Н⁺ [102].

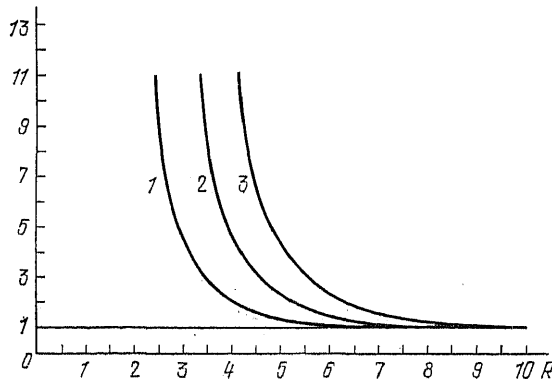


Рис. II.4. Зависимость от расстояния отношений мультипольных составляющих дисперсионной энергии к соответствующим частичным энергиям для Н—Н⁺ [102].

$$1 - C_6^{(2)} R^{-6} / \tilde{E}_{1,1}^{(2)}; \quad 2 - C_8^{(2)} R^{-8} / 2\tilde{E}_{1,2}^{(2)}; \quad 3 - C_{10}^{(2)} R^{-10} / (2\tilde{E}_{1,3}^{(2)} + \tilde{E}_{2,2}^{(2)}).$$

простых систем: H_2^+ , H_2 , He_2 , HeH [103—106]. Для более сложных систем его применение затруднительно в связи с необходимостью решения уравнения для $\psi^{(1)}$.

§ 3. Методы расчета дальнедействующих взаимодействий между большими молекулами

3.1. Модельный расчет Салема дисперсионного взаимодействия двух насыщенных цепей. Метод мультипольного разложения энергии взаимодействия молекул на больших расстояниях развит для случая, когда межмолекулярное расстояние R много больше размеров молекулы. Между тем в системах с большими молекулами (полимеры, биологические структуры, молекулярные кристаллы) типичными расстояниями являются расстояния порядка молекулярных размеров либо много меньше (хотя на этих расстояниях электронным обменом обычно уже можно пренебречь). В этих условиях мультипольное разложение, позволяющее получить удобные расчетные формулы, перестает быть применимым.

Однако, как это часто бывает в квантовой механике, резкое увеличение размеров системы может облегчить задачу ее расчета. Вспомним, что наиболее разработанные методы, допускающие аналитическое решение, были предложены для двух крайних случаев: изолированного атома и бесконечного количества атомов, образующих кристаллическую решетку; молекула оказалась гораздо более трудным объектом. Успешные расчеты кристаллических свойств стали возможны вследствие появления нового качества — трансляционной симметрии. Длинная молекула также, как правило, построена из повторяющихся структурных единиц со своим локализованным распределением заряда. Типичным примером являются парафины. Как показали Лонге-Хиггинс и Салем [107], дисперсионная энергия таких молекул в рамках второго приближения теории возмущений может быть представлена в виде суммы дисперсионных взаимодействий между структурными единицами разных молекул. В качестве таких структурных единиц могут выступать и отдельные атомы либо связи. Важно только, чтобы межмолекулярное расстояние было велико по сравнению с размером структурной единицы, хотя при этом R может быть значительно меньше общей длины молекулы. Вторым условием является локализация заряда. Этому условию не удовлетворяют π -электроны в сопряженных молекулах, делокализованные вдоль всей цепи. На методе расчета сопряженных систем мы остановимся ниже, в пункте 3.4.

Первые расчеты дисперсионных взаимодействий насыщенных систем, основанные на предположении локальной аддитивности,

были выполнены Мюллером [108] для кристалла парафина и Питцером и Каталано [109] для внутримолекулярных сил сцепления в парафинах. Мы приведем здесь модельный расчет Салема [110], рассмотревшего дисперсионное взаимодействие двух параллельных насыщенных цепей из N структурных единиц каждая при условии, что выделенные структурные единицы взаимодействуют по закону Лондона: $\varepsilon = -C_6/r^6$ (рис. II.5). Справедливость закона Лондона предполагает, что $r \gg l$.

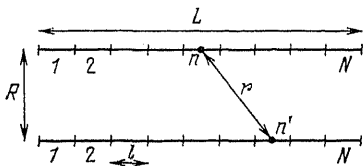


Рис. II.5. Модель Салема взаимодействия двух насыщенных полимерных цепей [110].

Как следует из рис. II.5, расстояние между двумя произвольными структурными единицами n и n' равно

$$r = [R^2 + l^2 (n - n')^2]^{1/2}.$$

Полная дисперсионная энергия

$$E_{\text{disp}} = -C_6 \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N \frac{1}{[R^2 + l^2 (n - n')^2]^3}. \quad (3.1)$$

Если обозначить $|n - n'| = x$, то из рис. II.5 видно, что для каждого x в правой части (3.1) имеется $2(N - x)$ равных членов, кроме случая $x = 0$, когда таких членов N . Поэтому

$$\begin{aligned} E_{\text{disp}} &= -C_6 \left\{ \frac{N}{R^6} + 2 \sum_{x=1}^{N-1} \frac{N-x}{(R^2 + l^2 x^2)^3} \right\} = \\ &= -C_6 \left\{ \frac{N}{R^6} + \frac{2}{N^4} \sum_{x=1}^{N-1} \frac{1 - x/N}{[(R/N)^2 + l^2 (x/N)^2]^3} \frac{1}{N} \right\}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для больших N в (3.2) можно заменить суммирование интегрированием по переменной $y = x/N$ от 0 до 1:

$$E_{\text{disp}} = -\frac{2C_6}{l^6 N^4} \int_0^1 \frac{(1-y) dy}{(\delta^{-2} + y^2)^3}. \quad (3.3)$$

В (3.3) введено обозначение $\delta = L/R$. Первый член в (3.2) отброшен, так как, в связи с требованием справедливости закона Лондона, $R \gg l$. Непосредственное интегрирование приводит к выражению

$$E_{\text{disp}} = -\frac{C_6 \delta}{4l^2 R^4} \left(3 \arctg \delta + \frac{\delta}{1 + \delta^2} \right). \quad (3.4)$$

Полученное выражение совпадает с формулой для энергии взаимодействия двух тонких параллельных стержней, полученной в работе [111], если заменить линейную плотность структурных единиц $1/l$ на 1.

Представляет интерес исследование общего выражения (3.4) в предельных случаях малых и больших δ . При малых δ , что отвечает большим расстояниям R , $\text{arctg } \delta \approx \delta$ и (3.4) переходит в следующее выражение:

$$E_{\text{disp}}(\delta \rightarrow 0) \approx -\frac{C_6}{l^2 R^4} \delta^2 = -\frac{C_6}{R^6} N^2, \quad R \gg L. \quad (3.5)$$

Получили естественный результат, что при очень большом удалении взаимодействия всех N^2 пар эквивалентны и описываются законом Лондона.

При больших δ $\text{arctg } \delta \approx \pi/2$ и из (3.4) получаем

$$E_{\text{disp}}(\delta \rightarrow \infty) \approx -\frac{C_6 \cdot 3\pi}{8l^2 R^4} \delta = -\frac{C_6 \cdot 3\pi}{8l R^5} N, \quad R \ll L. \quad (3.6)$$

Итак, при сближении цепей взаимодействие становится пропорциональным первой степени длины цепи и пятой степени расстояния.

Точность замены суммирования в (3.2) интегрированием очень высока. Так, для сравнительно небольших значений $N = 6$ и $R = 3l$, т. е. для $\delta = 2$, по формуле (3.4) получаем $E_{\text{disp}} = -0,023C_6/l^6$, в то время как непосредственное суммирование по (3.2) приводит к $E = -0,021C_6/l^6$ [110].

Проведенное в той же работе [110] исследование взаимодействия больших циклических молекул привело к таким же предельным выражениям, что и в случае линейных цепей.

В качестве конкретного примера расчета по развитой методике Салем [110] рассмотрел взаимодействие двух насыщенных углеводородных цепочек $C_N H_{2N+2}$ (рис. II.6). Для вычисления энергии дисперсионного взаимодействия по формуле (3.4) необходимо выделить структурную единицу и найти дисперсионную

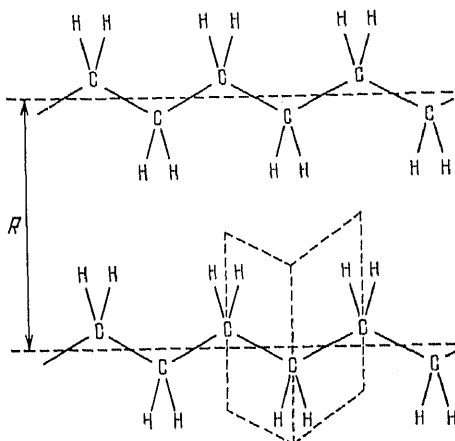
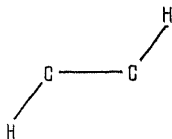


Рис. II.6. Параллельная конформация двух насыщенных углеводородных цепочек.

Штриховыми линиями выделены две соседние структурные единицы.

константу. Хотя, казалось бы, естественной структурной единицей является группа CН_2 , необходимо еще учесть электронную плотность на связи $\text{C}-\text{C}$. Поэтому полимерная цепь разбивается на структурные единицы:



Взаимодействие структурных единиц рассматривается как аддитивное взаимодействие химических связей, составляющих эти структурные единицы:

$$E_{\text{CH}_2-\text{CH}_2} = E_{\text{CC}-\text{CC}} + 4E_{\text{CC}-\text{CH}} + 4E_{\text{CH}-\text{CH}}. \quad (3.7)$$

Для нахождения дисперсионной энергии взаимодействия связей Салем использовал приближенную формулу [112]

$$E_{\text{связь}-\text{связь}} = - \frac{\bar{\alpha}\alpha'}{\frac{\langle (\sum_i \mathbf{r}_i)^2 \rangle}{\bar{\alpha}} + \frac{\langle (\sum_{i'} \mathbf{r}_{i'})^2 \rangle}{\bar{\alpha}'}} \frac{1}{r^6}, \quad (3.8)$$

где $\bar{\alpha}$ — средняя поляризуемость связи, $\langle (\sum_i \mathbf{r}_i)^2 \rangle$ — квантово-механическое среднее от квадрата суммы электронных координат связи, с началом координат, выбираемым в центре тяжести электронного облака. Для $\bar{\alpha}$ брались значения, находимые из эксперимента, $\langle (\sum_i \mathbf{r}_i)^2 \rangle$ рассчитывались с помощью локализованных функций связей. Результаты такого полуэмпирического расчета по формуле (3.8) дисперсионных энергий взаимодействия различных типов связей в углеводородах помещены в табл. II.9.

Таблица II.9. Значения дисперсионной константы C_6 (в ат. ед.) для взаимодействия связей в углеводородах, вычисленной по формуле (3.8)

	$\text{C}(sp^3)-\text{H}$	$\text{C}(sp^3) - \text{C}(sp^3)$	$\text{C}(sp^2) - \text{C}(sp^2)$
$\text{C}(sp^3) - \text{H}$	12,20		
$\text{C}(sp^3) - \text{C}(sp^3)$	9,985	8,200	
$\text{C}(sp^2) = \text{C}(sp^2)$	27,27	22,20	61,55

Из таблицы следует, что взаимодействие между двойными связями более чем в 7 раз превышает взаимодействие между

одинарными С — С-связями. Качественно это соответствует реальной картине (см. ниже пункт 3.4), но как количественный критерий данное отношение рассматривать нельзя, так как в случае сопряженных систем, содержащих двойные связи, локализация заряда и вытекающая отсюда аддитивность взаимодействия не имеют места.

Из табл. II.9 по формуле (3.7) находим

$$E_{\text{СН}_2-\text{СН}_2} = -\frac{96,9}{r^6} [\text{ат. ед.}] = -\frac{1,34 \cdot 10^3}{r^6} \left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot \text{Å}^6} \right]. \quad (3.9)$$

Определяемое выражением (3.9) значение коэффициента $C_6 = 1,34 \cdot 10^3$ далее надо подставить в выражение для дисперсионной энергии взаимодействия двух цепей (3.4) либо в его предельные выражения (3.5), (3.6). Сравнение с экспериментальными данными и более точными расчетами (см. табл. II.11) показывает, что изложенная методика дает погрешность 25 ÷ 30 %, т. е. вполне пригодна для качественных оценок.

В дальнейшем метод нахождения дальнедействующего взаимодействия больших молекул с локализованными электронами, как суммы взаимодействий связей, был развит и усовершенствован Амосом и Криспином [113, 114]. (См. следующий раздел).

3.2. Метод взаимодействия связей. Как следует из предыдущего пункта, практически реализуемым способом расчета взаимодействия больших молекул является разбиение их на определенным образом выбранные структурные единицы с локализованным зарядом. Распределение электронной плотности в N -электронной системе описывается электронной частью матрицы плотности первого порядка:

$$\rho^e(\mathbf{r}_i) = N \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int |\Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N)|^2 dV^{(i)}, \quad (3.10)$$

где сумма берется по спиновым переменным σ_i всех электронов, а интеграл — по пространственным переменным всех электронов, кроме i -го. В связи с антисимметричностью полной волновой функции вид выражения для $\rho^e(\mathbf{r}_i)$ не зависит от номера электрона i , поэтому в дальнейшем будем его опускать. Если основное состояние молекулы описывается детерминантом (II.2.2), то нетрудно проверить, что (3.10) переходит в

$$\rho^e(\mathbf{r}_i) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} |\varphi_m(\mathbf{r})|^2, \quad (3.11)$$

где сумма берется по всем $N/2$ занятым молекулярным орбиталям. Каждая орбиталь представляет суперпозицию атомных орбиталей и, следовательно, делокализована по молекуле. Выражение (3.11), так же как и детерминант Слейтера, инвариантно

относительного произвольного унитарного преобразования орбиталей. Для большинства молекул (известным исключением являются π -электронные системы) всегда может быть выбрано унитарное преобразование U , локализирующее орбитали в области ядер либо на связях [115, 116]:

$$\eta_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{N/2} u_{m\alpha} \varphi_m(\mathbf{r}). \quad (3.12)$$

В результате электронная плотность представляется суммой локализованных электронных распределений:

$$\rho^e(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\alpha=1}^{N/2} |\eta_{\alpha}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.13)$$

Валентные орбитали обычно локализуют на связях, орбитали внутренних оболочек и орбитали с несвязывающими парами (n -электроны) — на ядрах. В полное зарядовое распределение дают вклад положительные заряды ядер Z_a , которые всегда локализованы. Поэтому полная зарядовая плотность $\rho(\mathbf{r})$ может быть записана в виде суммы $N/2$ локализованных зарядовых плотностей:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^{N/2} \rho^{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

где $\rho^{\alpha}(\mathbf{r})$ — зарядовая плотность на связи либо ядре (в случае n -электронов и внутренних электронов):

$$\rho^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_a Z_{a\alpha} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a) - 2 |\eta_{\alpha}(\mathbf{r})|^2. \quad (3.15)$$

Константы $Z_{a\alpha}$, характеризующие распределение заряда ядра Z_a на локализованной орбитали α , должны удовлетворять условию

$$\sum_{\alpha} Z_{a\alpha} = Z_a.$$

В связи с двукратной заполненностью каждой орбитали в основном состоянии естествен следующий выбор ядерных зарядовых распределений [117]:

1) для орбиталей, описывающих внутренние оболочки либо несвязывающую пару ядра a :

$$Z_{a\alpha} = 2, Z_{b\alpha} = 0 \text{ для } b \neq a;$$

2) для орбиталей, локализованных на связи между ядрами a и b :

$$Z_{a\alpha} = Z_{b\alpha} = 1, Z_{c\alpha} = 0 \text{ для } c \neq a, b,$$

При этом выборе полный заряд каждой структурной единицы равен нулю:

$$\int \rho^\alpha(\mathbf{r}) dV = 0. \quad (3.16)$$

Вследствие локализованного характера зарядового распределения роль обменных эффектов в межмолекулярных взаимодействиях уменьшается по сравнению с описанием хартри-фоковской зарядовой плотностью $\rho(\mathbf{r})$ (3.11). Обычно достигаемый радиус локализации, за пределами которого электронная плотность очень мала, оценивают $\sim 1 \text{ \AA}$ [113]. В результате энергию взаимодействия двух молекул можно представить как сумму энергий парных взаимодействий локальных зарядовых распределений и применять при расчете стандартную теорию возмущений.

Энергия прямого электростатического взаимодействия определяется в первом порядке теории возмущений и равна [113, 114]

$$E_{el}^{(1)} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \varepsilon_{el}^{\alpha\beta}, \quad (3.17)$$

$$\varepsilon_{el}^{\alpha\beta} = \int \rho_A^\alpha(\mathbf{r}_A) \rho_B^\beta(\mathbf{r}_B) \frac{1}{r_{AB}} dV_A dV_B; \quad (3.18)$$

индекс α нумерует локализованные зарядовые распределения молекулы A , индекс β — молекулы B . Так же как в случае атомов либо молекул, энергию* (3.18) можно разложить в мультипольный ряд. Для этого надо выбрать центры разложения внутри каждого зарядового распределения, в качестве которых удобно взять средний центр зарядов

$$\mathbf{R}_\alpha = 1/2 \left\{ \sum_a Z_{\alpha a} \mathbf{R}_a + \langle \eta_\alpha | \mathbf{r} | \eta_\alpha \rangle \right\}; \quad (3.19)$$

\mathbf{R}_a — радиус-векторы ядер a , \mathbf{r} — электронов. Мультипольное разложение проводится по обратным степеням расстояния

$$R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta| \quad (3.20)$$

между центрами (3.19). Поскольку зарядовые распределения нейтральны* (см. (3.16)), первым членом мультипольного разложения будет диполь-дипольный:

$$\varepsilon_{el}^{\alpha\beta} = \frac{1}{R_{\alpha\beta}^3} \left\{ \mathbf{d}_A^\alpha \mathbf{d}_B^\beta - \frac{3(\mathbf{d}_A^\alpha \mathbf{R}_{\alpha\beta})(\mathbf{d}_B^\beta \mathbf{R}_{\alpha\beta})}{R_{\alpha\beta}^2} \right\} + O(R_{\alpha\beta}^{-4}), \quad (3.21)$$

где \mathbf{d}_A^α — дипольный момент зарядового распределения A , определяемый заданием зарядовой плотности ρ_A^α (3.15):

$$\mathbf{d}_A^\alpha = \int \mathbf{r} \rho_A^\alpha(\mathbf{r}) dV. \quad (3.22)$$

Для получения хороших результатов обычно требуется учесть еще и квадрупольные члены мультипольного разложения (3.21). Поскольку мультипольное разложение выражения (3.17) включает набор расстояний $R_{\alpha\beta}$ между различными центрами каждой молекулы вместо одного расстояния R , как в обычном мультипольном разложении, многоцентровое мультипольное разложение более точно аппроксимирует энергию электростатического взаимодействия, чем одноцентровое; сравнительное исследование этого вопроса см. в работе [118].

Рассмотрение взаимодействий локализованных зарядовых распределений во втором порядке теории возмущений позволяет найти индукционное и дисперсионное взаимодействия. В работах Амоса и Криспина [113, 114] были получены выражения для этих взаимодействий через поляризуемость и дипольные моменты локальных зарядовых распределений. Ниже мы приведем основные расчетные формулы.

Дисперсионная энергия записывается в виде суммы дисперсионных взаимодействий между зарядовыми распределениями:

$$E_{\text{disp}} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \varepsilon_{\text{disp}}^{\alpha\beta}. \quad (3.23)$$

Для входящих в (3.23) парных взаимодействий справедлива формула Казимира — Польдера с учетом анизотропии взаимодействия, так как усреднять по ориентациям зарядового облака здесь нельзя ввиду фиксированных ориентаций:

$$\varepsilon_{\text{disp}}^{\alpha\beta} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{i,u} \sum_{v,w} T_{iu}^{\alpha\beta} T_{vw}^{\alpha\beta} \frac{1}{R_{\alpha\beta}^6} \int \alpha_{iv}^{\alpha}(i\omega) \alpha_{wv}^{\beta}(i\omega) d\omega, \quad (3.24)$$

где $T_{iu}^{\alpha\beta}$ — декартовы компоненты тензора дипольного взаимодействия зарядовых распределений α и β :

$$T^{\alpha\beta} = 1 - 3\mathbf{R}_{\alpha\beta}\mathbf{R}_{\alpha\beta}/R_{\alpha\beta}^2. \quad (3.25)$$

В (3.24) суммирование проводится по декартовым компонентам x, y, z тензоров дипольного взаимодействия и поляризуемости. Динамические поляризуемости зарядовых распределений могут быть найдены методами, развитыми в работе [119].

Индукционная энергия может быть не только парной, но и включать взаимодействие трех зарядовых распределений:

$$E_{\text{ind}} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \varepsilon_{\text{ind}}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \gamma \in A \\ \alpha \neq \gamma}} \sum_{\beta \in B} \varepsilon_{\text{ind}}^{\alpha\beta\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in A} \sum_{\substack{\beta, \delta \in B \\ \beta \neq \delta}} \varepsilon_{\text{ind}}^{\beta\alpha\gamma}. \quad (3.26)$$

Индукционная энергия парного взаимодействия с учетом ани-

зотропии взаимодействия равна

$$\varepsilon_{\text{ind}}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{i, u} \sum_{v, w} (d_i^\alpha d_v^\alpha \alpha_{uw}^\beta + d_u^\beta d_w^\beta \alpha_{iv}^\alpha) T_{iu}^{\alpha\beta} T_{vw}^{\alpha\beta} \frac{1}{R^6}. \quad (3.27)$$

Первый член в скобках описывает взаимодействие постоянного диполя распределения $\alpha \in A$ с индуцированным им диполем в распределении $\beta \in B$. Величина индуцированного диполя определяется тензором статической поляризуемости зарядового распределения β , α_{uv}^β — компоненты этого тензора, метод вычисления последнего развит в работе [120]. Аналогичный смысл имеет второй член в скобках в (3.27).

Вследствие того, что взаимодействие двух молекул сводится к взаимодействию многих локальных зарядовых распределений, индукционная энергия (3.26) включает трехцентровые взаимодействия. Для $\varepsilon_{\text{ind}}^{\alpha\beta\gamma}$ справедливо следующее выражение:

$$\varepsilon_{\text{ind}}^{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} \sum_{i, u} \sum_{v, w} d_i^\alpha d_v^\gamma \alpha_{uw}^\beta T_{iu}^{\alpha\beta} T_{vw}^{\gamma\beta} \frac{1}{R_{\alpha\beta}^3} \frac{1}{R_{\gamma\beta}^3}, \quad (3.28)$$

отвечающее взаимодействию диполя, индуцированного на локальном распределении $\beta \in B$ постоянным диполем распределения $\alpha \in A$, с постоянным диполем распределения $\gamma \in A$. Постоянные диполи различных зарядовых распределений молекулы A взаимодействуют друг с другом через индуцированные диполи молекулы B . Аналогичный смысл имеет $\varepsilon_{\text{ind}}^{\beta\alpha\gamma}$.

Для расчета по формулам (3.21), (3.24), (3.27) необходимо предварительно вычислить значения поляризуемости и моментов зарядовых распределений. Эти величины вычисляются на локализованных хартри-фоковских орбиталях; относительно методов их расчета см. [113, 119, 120]. В табл. II.10 приведены рекомендуемые в [114] теоретические значения поляризуемостей и моментов связей в насыщенных углеводородах. Эти значения

Таблица II.10. Значения поляризуемостей и моментов связей СН и СС (в ат. ед.)

Физическая величина	СН	СС
Дипольный момент [121]	-0,794	0
Квадрупольный момент [113]	Q_{\parallel} Q_{\perp}	3,31 -1,65
Поляризуемость [120]	α_{\parallel} α_{\perp}	5,85 3,29
		4,85 2,57

позволяют найти прямые электростатические и индукционные взаимодействия. Динамические поляризуемости связей, найденные в [119], позволяют рассчитать дисперсионные взаимодействия.

В табл. II.11 приведены результаты такого расчета коэффициента C_6 . Здесь же для сравнения помещены полуэмпирические значения, полученные Салемом, и экспериментальные значения. Согласие следует признать достаточно удовлетворительным.

Таблица II.11. Значения коэффициента C_6 (в ат. ед.), найденные методом взаимодействия связей

	Амос-Криспин [114]	Салем [110]	Эксперимент
Взаимодействия между связями			
СН—СН	9,39	12,20	
СН—СС	8,16	9,98	
СС—СС	7,13	8,20	
Взаимодействия между молекулами			
СН ₄ —СН ₄	134	195	150[122], 275[123], 214[124]
С ₂ Н ₆ —С ₂ Н ₆	443	567	566[123], 1043[122]

Таким образом, метод локализованных распределений, или метод взаимодействия связей, как его часто называют, очень удобен для расчета взаимодействия длинных молекул с насыщенными связями, представимых в виде повторяющихся структурных единиц.

При выяснении точности метода очень важно исследовать, насколько меняются характеристики химической связи при переходе от одной насыщенной молекулы к другой. Важным преимуществом метода взаимодействия связей является автоматический учет анизотропии взаимодействия для различных взаимных ориентаций длинных молекул. Использование для подобного учета трех углов Эйлера при рассмотрении молекул как единого целого потребовало бы для сложных конформаций задания дополнительных данных по молекулярным углам.

Однако, как правильно отмечают Амос и Криспин [113], платой за возможность рассчитывать взаимодействие сложных молекул через локализованные распределения зарядов на связях является наличие в формулах только теоретически рассчитываемых величин. Моменты связи не могут быть измерены в эксперименте, как это имеет место при одноцентровом мультипольном разложении, а их расчет очень чувствителен к выбору волновых функ-

ций¹⁾. К тому же появляются члены, не имеющие места при одноцентровом мультипольном разложении. Так, метан не имеет общего дипольного момента, а каждая связь СН имеет. В результате в энергии взаимодействия появляются электростатический диполь-дипольный член и соответствующий индукционный.

Другим подходом к расчету взаимодействия больших молекул с насыщенными связями является метод точечных зарядов.

3.3. Метод точечных зарядов. Одним из часто используемых базисов при расчетах методом ССП МО ЛКАО является гауссов. Молекулярная орбиталь $\varphi_m(\mathbf{r})$ представляется в виде линейной комбинации гауссовых функций; чаще выбирают сферические функции Гаусса $G_t(\mathbf{r}, \alpha_t)$:

$$\varphi_m = \sum_{t=1}^v c_{tm} G_t(\mathbf{r}, \alpha_t), \quad (3.29)$$

$$G_t(\mathbf{r}, \alpha_t) = \left(\frac{2\alpha_t}{\pi}\right)^{3/4} \exp[-\alpha_t(\mathbf{r} - \mathbf{R}_t)^2]. \quad (3.30)$$

Если в хартри-фоковскую матрицу плотности (3.11) подставить разложение (3.29), то

$$\rho^e(\mathbf{r}) = \sum_{s,t} a_{st} G_s(\mathbf{r}, \alpha_s) G_t(\mathbf{r}, \alpha_t), \quad (3.31)$$

где коэффициенты $a_{st} = \sum_m c_{sm} c_{tm}$. Как показал Холл [125], представление (3.31) может быть с хорошей точностью аппроксимировано точечным распределением заряда. Для этого надо учесть, что произведение двух гауссовых функций с точностью до постоянного множителя также является гауссовой функцией. Действительно, непосредственное перемножение функций G_s и G_t приводит к гауссовой функции с показателем $\alpha_{st} = \alpha_s + \alpha_t$ и центром в точке с радиус-вектором

$$\mathbf{R}_{st} = \frac{\alpha_s \mathbf{R}_s + \alpha_t \mathbf{R}_t}{\alpha_s + \alpha_t}, \quad (3.32)$$

умноженной на константу $\exp[-\alpha_s \alpha_t (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t)^2 / (\alpha_s + \alpha_t)]$.

Холл [125] предложил заменить гауссово распределение в точках \mathbf{R}_{st} точечным с величинами зарядов, определяемыми интегралами перекрытия

$$S_{st} = \langle G_s(\mathbf{r}, \alpha_s) | G_t(\mathbf{r}, \alpha_t) \rangle. \quad (3.33)$$

¹⁾ Для улучшения точности в [114] рекомендуется проводить масштабное преобразование, сохраняющее относительные значения моментов связей, но меняющее их абсолютное значение, так, чтобы суммарный момент связей равнялся экспериментальному значению молекулярного момента,

Согласно Холлу, (3.31) заменяется на

$$\rho_{\text{H}}^{\circ}(\mathbf{r}) = \sum_{s,t} a_{st} S_{st} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{st}). \quad (3.34)$$

Выражение (3.34) удовлетворяет условиям сохранения числа электронов и их дипольного момента \mathbf{d}_e . Согласно (3.31)

$$N = \int \rho^e(\mathbf{r}) dV = \sum_{s,t} a_{st} S_{st}, \quad (3.35)$$

$$\mathbf{d}_e = \int \mathbf{r} \rho^e(\mathbf{r}) dV = \sum_{s,t} a_{st} \int \mathbf{r} G_s(\mathbf{r}, \alpha_s) G_t(\mathbf{r}, \alpha_t) dV. \quad (3.36)$$

Очевидно, что (3.34) удовлетворяет равенству (3.35). Дипольный момент электронного распределения (3.34) равен

$$\mathbf{d}_e = \sum_{s,t} a_{st} S_{st} \int \mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{st}) dV = \sum_{s,t} a_{st} S_{st} \mathbf{R}_{st}. \quad (3.37)$$

Для доказательства эквивалентности (3.36) и (3.37) добавим и вычтем из подынтегрального выражения в правой части равенства (3.36) вектор \mathbf{R}_{st} :

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_e = \sum_{s,t} a_{st} \int (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{st}) G_s(\mathbf{r}, \alpha_s) G_t(\mathbf{r}, \alpha_t) dV + \\ + \sum_{s,t} a_{st} \mathbf{R}_{st} \int G_s(\mathbf{r}, \alpha_s) G_t(\mathbf{r}, \alpha_t) dV. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Поскольку $G_s G_t \sim G_{st}$ имеет сферическую симметрию, интеграл от вектора $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{st})$, проведенного из центра сферического облака, равен нулю. Поэтому (3.38) переходит в (3.37), что и требовалось доказать.

Итак, точечное распределение Холла (3.34) удовлетворяет условиям сохранения числа электронов и дипольного момента молекулы. Оно соответствует замене непрерывного зарядового распределения на $\nu(\nu + 1)/2$ точечных зарядов: ν зарядов в точках \mathbf{R}_s с величиной a_{st} и $\nu(\nu - 1)/2$ зарядов с величиной $2a_{st} S_{st}$ в точках \mathbf{R}_{st} .

Исследование поведения электростатического потенциала

$$V(\mathbf{r}_0) = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} dV \quad (3.39)$$

показало [125, 126], что асимптотика потенциала (3.39) на гауссовом распределении (3.31) совпадает с асимптотикой точечного распределения (3.34), причем, начиная с некоторых довольно небольших $r \sim (2/\alpha_{st})^{1/2}$, ошибка не превышает 0,5%. Действительно, расчет $V(r)$ для LiH на минимальном гауссовом базисе (две гауссовы функции, три точечных заряда) показал, что по-

Таблица II.12. Значения электростатического потенциала $V(r)$ (ват. ед.), создаваемого электронным распределением LiH, для различных точечных моделей [128]

r, a_0	ρ по (3.31)	ρ^H по (3.34)	ρ^{Sh} по (3.43)	ρ^{AJ} по (3.45)
1,2	0,491008	0,482258	0,480649	0,468571
2,4	0,129874	0,128673	0,128097	0,124670
3,6	0,049057	0,048996	0,048757	0,047392
4,8	0,022969	0,022968	0,022851	0,022193
6,0	0,012391	0,012391	0,012326	0,011964
7,2	0,007383	0,007383	0,007344	0,007126

Расстояние отсчитывается от атома Li перпендикулярно L—H-связи.

Потенциал точечного распределения Холла V^H очень близок к потенциалу $V(r)$ распределения (3.31) (табл. II.12).

Как показал Шипман [127], количество точечных зарядов в модели Холла можно уменьшить с $v(v+1)/2$ до v . Подставим значение R_{st} (3.32) в правую часть (3.37):

$$d_e = \sum_s R_s \sum_t a_{st} S_{st} \frac{\alpha_s}{\alpha_s + \alpha_t} + \sum_t R_t \sum_s a_{st} S_{st} \frac{\alpha_t}{\alpha_s + \alpha_t}. \quad (3.40)$$

Обе суммы в (3.40) равны, так как сводятся одна к другой переобозначением индексов суммирования. В результате, вводя заряды

$$q_s = 2 \sum_t a_{st} S_{st} \frac{\alpha_s}{\alpha_s + \alpha_t} \quad (3.41)$$

с центрами в точке R_s , получаем

$$d_e = \sum_s q_s R_s. \quad (3.42)$$

Итак, согласно Шипману,

$$\rho_{Sh}^e(r) = \sum_{s=1}^v q_s \delta(r - R_s) \quad (3.43)$$

с зарядами (3.41). В модели Шипмана все заряды как бы «стянуты» в центры гауссовых функций. Это существенное упрощение, особенно для больших молекул, когда $v \gg 1$ (напомним, что v больше либо равно числу орбиталей). Для молекулы LiH результаты, даваемые моделью Шипмана, близки к результатам модели Холла (см. табл. II.12). Желателен сравнительный расчет для больших молекул.

Еще дальше по пути упрощений пошли Амос и Иоффе [128]. В качестве исходного приближения авторы [128] взяли так

называемую модель Фроста [129], в которой берется одна гауссова функция на каждую пару электронов, а молекулярная функция представляется в виде детерминанта из $N/2$ гауссовых орбиталей. Вместо определения матрицы плотности на детерминанте из молекулярных орбиталей, являющихся линейными комбинациями гауссовых функций, она определена на детерминанте из гауссовых функций; (3.31) заменяется на хартри-фоковскую матрицу плотности (3.11) с гауссовыми орбиталями

$$\rho^e(\mathbf{r}) = 2 \sum_s |G_s(\mathbf{r}, \alpha_s)|^2. \quad (3.44)$$

Далее делается переход в духе точечной модели

$$\rho_{AJ}^e(\mathbf{r}) = \sum_s 2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_s). \quad (3.45)$$

Поскольку в модели Фроста гауссовы орбитали центрированы на связях, точечная модель Амоса — Иоффе отвечает электронным зарядам -2 на связях и соответствующим положительным ядерным зарядам на образующих связь атомах для нейтральности системы. Согласно табл. II.12, потенциал зарядового распределения Амоса — Иоффе для LiH отличается от потенциала распределения Холла на $\geq 4\%$. Однако для апробации подобных упрощений сравнительный расчет должен быть проведен на длинных молекулах, причем не на минимальном, а на расширенном гауссовом базисе. В этом случае, поскольку в модели Амоса — Иоффе всегда используется минимальный базис, различия должны быть больше.

По-видимому, целесообразно применять точечную модель в модификации Шипмана для расчета прямых электростатических взаимодействий и метод взаимодействия связей Амоса — Крипина для расчета дисперсионных взаимодействий; см., однако, работу [62], где метод точечных зарядов применен к расчету дисперсионных постоянных.

3.4. Дисперсионные взаимодействия сопряженных молекул. Монопольное приближение Лондона. Как известно, дисперсионные силы между длинными сопряженными молекулами характеризуются весьма значительной величиной. Спецификой дипольных моментов нижних виртуальных переходов π -электронных систем является их большая пространственная протяженность. Поэтому одноцентровое мультипольное разложение корректно только на очень больших расстояниях. С другой стороны, молекулярные орбитали, описывающие π -электроны, не могут быть трансформированы в набор локализованных на связях орбиталей, что не позволяет применить метод взаимодействия связей. Фриц Лондон [130] еще в 1942 г. предложил применительно к π -электронам так называемое *монопольное приближение*. Суть его в следующем.

При однопредетерминантном представлении волновых функций изолированных молекул дисперсионная энергия выражается через занятые (без штриха) и виртуальные (со штрихом) молекулярные орбитали:

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = \sum_{n=1}^{N_A} \sum_{n'=N_{A+1}}^{\infty} \sum_{m=1}^{N_B} \sum_{m'=N_{B+1}}^{\infty} \frac{\left| \left\langle \varphi_{n'}^A(\mathbf{r}_i) \varphi_{m'}^B(\mathbf{r}_j) \left| \frac{2e^2}{r_{ij}} \right| \varphi_n^A(\mathbf{r}_i) \varphi_m^B(\mathbf{r}_j) \right\rangle \right|^2}{(\varepsilon_n^A - \varepsilon_{n'}^A) + (\varepsilon_m^B - \varepsilon_{m'}^B)}. \quad (3.46)$$

Входящие в (3.46) матричные элементы могут быть интерпретированы как взаимодействие переходных зарядовых распределений

$$\begin{aligned} \rho_{nn'}^A(\mathbf{r}_i) &= \sqrt{2} e \varphi_n^A(\mathbf{r}_i) \varphi_{n'}^A(\mathbf{r}_i)^*, \\ \rho_{mm'}^B(\mathbf{r}_j) &= \sqrt{2} e \varphi_m^B(\mathbf{r}_j) \varphi_{m'}^B(\mathbf{r}_j)^*. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Эти зарядовые распределения в одних областях пространства положительны, в других отрицательны. В результате узловые поверхности делят пространство каждой молекулы на некоторое число зон или монополей; будем нумеровать их индексом k . Заряд монополя равен

$$g_{nn',k}^A = \int_{(k)} \rho_{nn'}^A(\mathbf{r}_i) dV_i \quad (3.48)$$

и может иметь, как указывалось выше, как положительный, так и отрицательный знак. Для каждого электронного перехода молекулы будут свои монополи. На рис. II.7 для иллюстрации

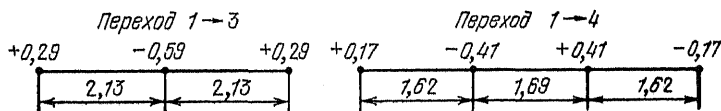


Рис. II.7. Монополи π -электронных переходов в молекуле бутадиена, рассчитанные в металлической модели [131].

Расстояния между центрами монополей даны в \AA , заряды монополей — в ат. ед.

приведены заряды монополей и расстояния между ними в случае молекулы бутадиена, рассчитанные в рамках довольно грубой металлической модели в работе [131]. Приведены переходы с нижней занятой π -электронной орбитали на две ближайшие вакантные орбитали. Эти данные указывают, что не только величина зарядов, но и само число монополей зависит от электронного перехода.

Энергия взаимодействия монополей разлагается в мультипольный ряд. Согласно Гауфу и Хиршфельдеру [131], матричный элемент, входящий в дисперсионную энергию, представляется рядом

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{n'}^A \Phi_{m'}^B | \frac{2e^2}{r_{ij}} | \Phi_n^A \Phi_m^B \rangle = \\ = \sum_{k, \bar{k}} \left[\frac{g_{nm', k}^A g_{mm', \bar{k}}^B}{R_{k\bar{k}}} + \frac{2(g_{nm', k}^A S_{2, \bar{k}}^B + g_{mm', \bar{k}}^B S_{2, k}^A)}{R_{k\bar{k}}^3} + \dots \right]. \quad (3.49) \end{aligned}$$

В (3.49) $R_{k\bar{k}} = | \mathbf{R}_{nm', k}^A - \mathbf{R}_{mm', \bar{k}}^B |$ — расстояние между центрами монополей, выбираемыми как центры зарядов;

$$\mathbf{R}_{nm', k}^A = \frac{1}{g_{nm', k}^A} \int_{(k)} \mathbf{r}_i \rho_{nm'}^A(\mathbf{r}_i) dV_i; \quad (3.50)$$

$$S_{2, k}^A = \frac{1}{2} \int_{(k)} r_i^2 P_2(\cos \theta_i) \rho_{nm'}^A(\mathbf{r}_i) dV_i; \quad (3.51)$$

$P_2(\cos \theta)$ — полином Лежандра.

Ограничение в ряду (3.49) первым членом и составляет монополь-монопольное приближение Лондона. Для его справедливости необходима малость второго члена по сравнению с первым, т. е. требование, чтобы среднее от r^2 по переходной электронной плотности монополей было много меньше $R_{k\bar{k}}^2$.

Монопольное приближение широко применялось в расчетах биологических объектов, в частности для расчета дисперсионных взаимодействий между основаниями в ДНК [132, 133]. Недавно монопольное приближение было успешно применено к расчету вероятности резонансного переноса энергии между большими π -электронными системами, в том числе между молекулами хлорофилла [134].

В методическом отношении весьма полезным явился прямой расчет Коулсоном и Дейви [135] во втором порядке теории возмущений дисперсионной энергии для двух полиеновых цепочек, без привлечения монопольного приближения. Авторы нашли, что существенные отклонения от закона R^{-6} начинаются уже на расстояниях $R \ll R_0 \approx 2L$, где $L = 2Nl$ — длина цепи, $2N$ — количество атомов углерода, $l = 1,4 \text{ \AA}$. Значения R_0 для полиенов разной длины, а также значения эффективного показателя степени для зависимости $E_{\text{диср}}^{(2)} \sim R^{-n}$ на расстояниях $R = 10 \text{ \AA}$ приведены в табл. II.13.

Полная энергия взаимодействия сопряженных молекул помимо энергии взаимодействия π -электронов включает члены, обуслов-

ленные взаимодействиям σ -электронов, а именно:

$$E_{int} = E_{\sigma\sigma} + E_{\sigma\pi} + E_{\pi\pi}. \quad (3.52)$$

Расчет $E_{\sigma\sigma}$ может быть проведен методом локализованных зарядовых распределений, описанным в пункте 3.2. Энергия $E_{\sigma\pi}$

Таблица II.13. Отклонения от закона Лондона для полиенов разной длины [135]

2N	n	R ₀	R ₀ /L	2N	n	R ₀	R ₀ /L
2	6,0	6	2,1	10	4,4	25	1,8
4	5,5	10	1,8	20	3,5	50	1,8
6	5,1	13	1,6				

рассчитана как взаимодействие монополей π -системы с локализованными зарядовыми распределениями σ -системы. Для $E_{\pi\pi}$ применимо приближение монополей Лондона. Подобный подход к нахождению всех трех членов в (3.52) проведен в работе [133] при расчете дисперсионного взаимодействия оснований ДНК. Отметим также, что метод учета электронной корреляции при расчете энергии $E_{\pi\pi}$ развит Стерлихтом [136].

Исследование асимптотического поведения входящих в (3.52) членов для полиенов с $N \gg 1$ в случае $R \gg L$ приводит к следующим качественным зависимостям [131]:

$$E_{\pi\pi} \sim L^5/R^6, \quad E_{\pi\sigma} \sim L^3/R^6, \quad E_{\sigma\sigma} \sim L^2/R^6, \quad (3.53)$$

т. е. для длинных молекул

$$E_{\pi\pi} > E_{\pi\sigma} > E_{\sigma\sigma}.$$

С увеличением размера молекулы вклад $E_{\pi\pi}$ -взаимодействий становится преобладающим. Это подтверждается и данными расчета Коулсона и Дейви [135] (табл. II.14). Для малых молекул

Таблица II.14. Отношение $E_{\pi\pi}/E_{\sigma\sigma}$ для полиенов разной длины [135]

Молекула	C ₂ H ₄	C ₄ H ₆	C ₆ H ₈	C ₁₀ H ₁₂	C ₂₀ H ₂₂
$E_{\pi\pi}/E_{\sigma\sigma}$	0,15	0,61	1,5	6,6	32,0

в связи с тем, что количество σ -электронов в молекуле более чем в 4 раза превышает количество π -электронов ($N_{\sigma}/N_{\pi} = (4n + 2)/n$), $E_{\sigma\sigma}$ больше $E_{\pi\pi}$, но с ростом длины молекулы для $E_{\pi\pi}$ начинает действовать закон пропорциональности пятой степени длины и практически все взаимодействие определяется членом $E_{\pi\pi}$.

Глава III

РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ И БЛИЗКИХ РАССТОЯНИЯХ

§ 1. Теория возмущений с учётом электронного обмена

1.1. Неоднозначность ряда теории возмущений при учете обмена. В предыдущей главе рассматривалась область так называемых далеких расстояний, когда обменные взаимодействия пренебрежимо малы. В промежуточной области расстояний, $4a_0 \lesssim R \lesssim 15a_0$, взаимодействие между молекулами, если молекулы не очень велики, все еще может рассматриваться как возмущение, но в этой области расстояний уже необходимо учитывать обменные эффекты. Волновая функция нулевого приближения должна быть антисимметризованным произведением волновых функций изолированных молекул:

$$\Psi_{nm}^{(0)} = \hat{A}\Psi_{nm} = \hat{A}\Psi_n^A\Psi_m^B. \quad (1.1)$$

Поскольку функции Ψ_n^A и Ψ_m^B антисимметричны, оператор \hat{A} в данном случае может быть выбран в виде, содержащем только перестановки обмена:

$$\hat{A}_Q = N_Q^{-1/2} \sum_Q (-1)^q Q, \quad (1.2)$$

$q = 1; 0$ в зависимости от четности перестановки;

$$N_Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.3)$$

— число перестановок обмена. Действие оператора (1.2) на произведение волновых функций изолированных молекул приводит к нормированной функции лишь при пренебрежении интегралами перекрытия волновых функций ψ_n^A и ψ_m^B . При учете интегралов перекрытия, как это имеет место в рассматриваемой области расстояний, функцию (1.1) следует дополнительно нормировать.

Естественный, казалось бы, выбор функций (1.1) в качестве нулевого приближения приводит к серьезным осложнениям при

построении теории возмущений. Дело в том, что функции (1.1) не являются собственными функциями гамильтониана нулевого приближения H_0 , поскольку последний не инвариантен относительно перестановок электронов между молекулами¹⁾. Группа симметрии полного гамильтониана оказывается шире группы симметрии гамильтониана нулевого приближения. Иными словами, полный гамильтониан H коммутирует с оператором антисимметризации \hat{A} :

$$[H, \hat{A}] = 0, \quad (1.4)$$

а гамильтониан нулевого приближения и оператор возмущения V не коммутируют с \hat{A} :

$$[H_0, \hat{A}] \neq 0, \quad [V, \hat{A}] \neq 0. \quad (1.4a)$$

Следовательно, использование в качестве функций нулевого приближения антисимметризованных функций (1.1) не позволяет применять стандартные формулы теории возмущений Релея — Шредингера либо Бриллюэна — Вигнера. Выбор же в качестве нулевого набора собственных функций оператора H_0 $\psi_n^A \psi_m^B$ приводит к нефизическим решениям [1].

Набор антисимметричных функций $\{\hat{A}\psi_{nm}\}$, где ψ_{nm} — произведение собственных функций изолированных молекул, обладает и рядом других неприятных свойств. Функции $\hat{A}\psi_{nm}$ ортогональны друг другу. Помимо расчетных неудобств, это означает, что функции $\hat{A}\psi_{nm}$ не могут быть собственными ни для какого эрмитова гамильтониана. К тому же набор $\{\hat{A}\psi_{nm}\}$ не является полным, так как функции $\{\hat{A}\psi_{nm}\}$ линейно зависимы. Доказательство последнего утверждения может быть проведено в более общем случае.

Рассмотрим произвольную симметричную функцию φ_g . Разложим ее в ряд по некоторому полному набору $\{\varphi_n\}$. В качестве последнего может быть взят, например, набор $\{\psi_n^A \psi_m^B\}$, если φ_g определена в пространстве $N_A + N_B$ -электронов:

$$\varphi_g = \sum_n c_{gn} \varphi_n. \quad (1.5)$$

Поддействуем на левую и правую части равенства (1.5) оператором

¹⁾ Например, для простейшей системы двух атомов водорода

$$H_0 = H_A + H_B = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}}.$$

Очевидно, что H_0 несимметричен относительно перестановки номеров электронов. Симметричный гамильтониан получается лишь при добавлении к H_0 оператора взаимодействия

$$V = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}}.$$

антисимметризации \hat{A} :

$$\sum_n c_{gn} \hat{A} \varphi_n = \hat{A} \varphi_g = 0. \quad (1.6)$$

Из (1.6) следует линейная зависимость набора $\{\hat{A} \varphi_n\}$.

Разложение по линейно зависимому набору неоднозначно, что приводит к возможности построения различных вариантов теории возмущений на функциях (1.1). Как показано в [2], коэффициенты разложения произвольной функции f на антисимметричном наборе (1.1)

$$f = \sum_{nm} c_{nm} \hat{A}_Q \psi_{nm} \quad (1.7)$$

имеют следующий вид:

$$c_{nm} = N_Q^{-1/2} \langle \psi_{nm} | f \rangle + \langle \psi_{nm} | \hat{B} \hat{\xi} \rangle, \quad (1.8)$$

где N_Q дается (1.3), оператор $\hat{B} = I - N_Q^{-1/2} \hat{A}_Q$, ξ — произвольная функция координат электронов. В первой работе, посвященной построению теории возмущений с учетом обмена, Айзеншиц и Лондон [3] выбрали коэффициенты c_{nm} , исходя из требования, чтобы сумма квадратов абсолютных значений коэффициентов c_{nm} была минимальна, что отвечает $\xi = 0$. Этот выбор, в общем, произволен и не имеет преимуществ перед выборами, характерными для других формализмов; см. [2].

В связи с неоднозначностью разложения по антисимметричным функциям в дальнейшем было построено большое число различных формализмов теории возмущений с учетом обмена (ОВ). Их можно разбить на две группы в зависимости от используемого гамильтониана нулевого приближения. Первая группа подходов объединяет несимметричные по гамильтониану формализмы [4—18], исходящие из гамильтониана нулевого приближения $H_0 = H_A + H_B$ ¹⁾. Их различия связаны с различными способами выбора функций нулевого приближения и будут подробно обсуждены ниже. Во вторую группу формализмов (см. [19—31]) можно отнести подходы, позволяющие применять стандартную теорию возмущений Релоя — Шредингера благодаря построению специального симметричного гамильтониана нулевого приближения, для которого антисимметричные функции являлись бы собственными, либо благодаря предварительной ортогонализации базиса и ряду других приемов.

В последние годы в литературе большое внимание уделялось сопоставлению различных подходов, использующих несиммет-

¹⁾ В литературе на английском языке за несимметричными по гамильтониану формализмами закрепились термины «symmetry adapted theories», отражающий факт, что, хотя гамильтониан H_0 и несимметричен, функции нулевого приближения имеют правильную симметрию.

ричный гамильтониан нулевого приближения [15, 17, 18, 32—42], поскольку в каждом из них строился формализм теории возмущений. В следующем пункте мы подробно рассмотрим ряд таких формализмов. Но прежде введем следующие общепринятые аббревиатуры для некоторых из формализмов: RS (Rayleigh — Schrödinger); EL — HAV (Eisenschitz — London — Hirschfelder — van der Avoird) [3, 6, 7]; MRW (Murrell — Randić — Williams) [4]; MS (Murrell — Shaw) [8]; MA (Musher — Amos) [9]; AM (Amos — Musher) [11]; HS (Hirschfelder — Silbey) [5]; CBH (Chipman — Bowman — Hirschfelder) [17]; MJ (Matsen — Junker) [15]; DEM (Distinguishab Electron Method) [12, 13]; JK (Jeziorski — Kolos) [18].

1.2. Несимметричная по гамильтониану теория возмущений.

Вывод выражений для n -го порядка ОТВ по Авоирду. Первое решение проблемы построения теории возмущений с учетом обмена электронов было дано в известной работе Айзеншитца и Лондона [3] еще в 1930 г. Сравнительно недавно Авоирд [7] переформулировал их теорию в изящном формализме волновых операторов [43, 44], получив компактные формулы для энергии и волновых функций в произвольном порядке теории возмущений. Эквивалентный подход развил Хиршфельдер [6] (см. по этому поводу [32]). В связи с этим для данного варианта ОТВ употребляется обозначение EL — HAV. Ниже мы дадим детальный вывод формул, полученных Авоирдом, с целью демонстрации возможностей, содержащихся в методе волновых операторов.

Обозначим через \hat{A} проекционный оператор, проектирующий полное N -частичное конфигурационное пространство $\{\phi\}$ в подпространство функций требуемой симметрии $\{\psi\} = \{\hat{A}\phi\}$, например антисимметричных. Оператор \hat{A} обладает всеми свойствами проекционного оператора, т. е. он самосопряжен и идемпотентен (см. соотношение (II.3.6)). Гамильтониан взаимодействующей системы, естественно, инвариантен по отношению к операциям группы симметрии системы, однако составляющие его операторы H_0 и V не коммутируют с \hat{A} (см. (1.4a)).

Пусть ψ и ϕ_0 обозначают собственные функции операторов H и H_0 :

$$H\psi = E\psi, \quad (1.9)$$

$$H_0\phi_0 = E_0\phi_0. \quad (1.10)$$

Обозначим, далее, симметричную составляющую функции ϕ_0 через ψ_0 :

$$\psi_0 = \hat{A}\phi_0. \quad (1.11)$$

Как уже обсуждалось в предыдущем пункте, ψ_0 не является собственной функцией H_0 . Волновой оператор \hat{W} определяется из требования, чтобы действие его на ψ_0 давало точное решение

уравнения Шредингера (1.9):

$$\psi = \hat{W}\psi_0. \quad (1.12)$$

Для того чтобы действие оператора \hat{W} на ψ_0 не меняло симметрию, необходимо выполнение условия коммутации

$$\hat{W}\hat{A} = \hat{A}\hat{W}. \quad (1.13)$$

Наложим на ψ_0 условие промежуточной нормировки:

$$\langle \psi_0 | \psi \rangle = \langle \psi_0 | \hat{W}\psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle, \quad (1.14)$$

т. е.

$$\langle \psi_0 | (\psi - \psi_0) \rangle = 0. \quad (1.15)$$

Знание оператора \hat{W} позволяет найти энергию системы, так как из (1.12) и (1.14) следует

$$E = \frac{\langle \psi_0 | H\psi \rangle}{\langle \psi_0 | \psi \rangle} = \frac{\langle \psi_0 | H\hat{W} | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}. \quad (1.16)$$

Для нахождения выражения для \hat{W} введем проекционный оператор состояния ψ_0 (ср. (II.3.4a))

$$\hat{O} = \frac{|\psi_0\rangle\langle\psi_0|}{\langle\psi_0|\psi_0\rangle} = \frac{\mathcal{A}|\phi_0\rangle\langle\phi_0|\mathcal{A}}{\langle\phi_0|\mathcal{A}|\phi_0\rangle} \quad (1.17)$$

и его дополнение в пространстве $\{\psi\}$

$$\hat{P} = \hat{A} - \hat{O}. \quad (1.18)$$

Легко проверить, что эти операторы обладают следующими свойствами:

$$\hat{A}\hat{O} = \hat{O}\hat{A} = \hat{O}, \quad (1.19a)$$

$$\hat{A}\hat{P} = \hat{P}\hat{A} = \hat{P}, \quad (1.19b)$$

$$\hat{O}\hat{P} = \hat{P}\hat{O} = 0. \quad (1.19в)$$

Действие операторов \hat{O} и \hat{P} на ψ равно

$$\hat{O}\psi = \psi_0, \quad (1.20)$$

$$\hat{P}\psi = \mathcal{A}\psi - \hat{O}\psi = \psi - \psi_0. \quad (1.21)$$

Подставим функцию ψ , представленную в виде $\psi = \mathcal{A}\psi = (\hat{O} + \hat{P})\psi$, в уравнение Шредингера, записанное в виде

$$(E - H)\psi = 0, \quad (1.22)$$

и умножим (1.22) слева на \hat{P} . Тогда, используя свойство ортогональности (1.19в), получим

$$\hat{P}(E - H)\hat{P}\psi = \hat{P}H\hat{O}\psi$$

или, учитывая (1.12) и (1.20), получаем, что оператор \hat{W} должен удовлетворять следующему равенству:

$$\hat{P}(E - H)\hat{P}\hat{W}\psi_0 = \hat{P}H\psi_0. \quad (1.23)$$

Непосредственной проверкой можно убедиться, что соотношения (1.13), (1.14) и (1.23) удовлетворяются при выборе волнового оператора в виде

$$\hat{W} = \hat{A} + \hat{T}H, \quad (1.24)$$

где \hat{T} называется оператором приведенной резольвенты и имеет следующий вид:

$$\hat{T} = \hat{P}[\alpha(1 - \hat{A}) + \beta\hat{O} + \hat{P}(E - H)\hat{P}]^{-1}\hat{P}, \quad (1.25)$$

α, β — не равные нулю скалярные коэффициенты. В связи с ортогональностью оператора \hat{P} к \hat{O} и $(1 - \hat{A})$ оператор \hat{T} не зависит от α и β , т. е. $\partial\hat{T}/\partial\alpha = 0$ и $\partial\hat{T}/\partial\beta = 0$. В этом легко убедиться, вычислив соответствующие производные. Добавление к оператору $\hat{P}(E - H)\hat{P}$ дополнительных слагаемых сделано с целью определения обратного оператора не только в пространстве $\{\psi\}$, но в полном конфигурационном пространстве $\{\phi\}$.

Оператор \hat{T} обладает следующими свойствами:

$$\hat{A}\hat{T} = \hat{T}\hat{A} = \hat{T}, \quad (1.26)$$

$$\hat{O}\hat{T} = \hat{T}\hat{O} = \hat{O}, \quad (1.27)$$

$$\hat{P}(E - H)\hat{T} = \hat{P}. \quad (1.28)$$

Первые два свойства следуют из (1.19б) и (1.19в). Для доказательства третьего свойства нужно в $\hat{P}(E - H)$ добавить и вычесть $\alpha(1 - \hat{A}) + \beta\hat{O}$ и воспользоваться ортогональностью оператора \hat{P} к $(1 - \hat{A})$ и \hat{O} . Подставим (1.24) в (1.12) и (1.16):

$$\psi = \psi_0 + \hat{T}H\psi_0, \quad (1.29)$$

$$E = \frac{\langle \psi_0 | H + H\hat{T}H | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}. \quad (1.30)$$

Заменяя в (1.29) ψ_0 на $\hat{A}\phi_0$ и последовательно используя равенства $H\hat{A} = \hat{A}H$, $\hat{T}\hat{A} = \hat{A}$, $H = H_0 + V$, $H_0\phi_0 = E_0\phi_0$, получаем

$$\psi = \hat{A}\phi_0 + \hat{T}(H_0 + V)\phi_0 = \hat{A}\phi_0 + \hat{T}V\phi_0. \quad (1.31)$$

В (1.31) учтено, что $\hat{T}\phi_0 = 0$ вследствие справедливости цепочки равенств

$$\hat{P}\phi_0 = \hat{P}\hat{A}\phi_0 = \hat{P}\psi_0 = \hat{P}\hat{O}\psi_0 = 0. \quad (1.32)$$

Аналогичным образом преобразуем выражение для E , которое существенно упрощается вследствие равенства $\hat{T}\phi_0 = \hat{T}\hat{A}\phi_0 = 0$:

$$E = E_0 + \frac{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle} + \frac{\langle \hat{A}V\phi_0 | \hat{T} | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle}. \quad (1.33)$$

Из (1.33) сразу следует выражение для первого порядка по V :

$$E^{(1)} = \frac{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle}. \quad (1.34)$$

Для нахождения высших порядков теории возмущений необходимо разложить в ряд по степеням V оператор \hat{T} . Определение (1.25) явно неудобно для этой цели. Может быть, однако, получено уравнение для оператора \hat{T} , допускающее решение методом итераций.

Прежде всего распишем в явном виде оператор \hat{P} (см. (1.18), (1.17)) и умножим его справа на $E - H$:

$$\hat{P}(E - H) = \hat{A}(E - H) - \frac{\hat{A}|\phi_0\rangle\langle\phi_0|\hat{A}}{\langle\phi_0|\hat{A}|\phi_0\rangle}(E - H). \quad (1.35)$$

Используя соотношение коммутации $\hat{A}H = H\hat{A}$ и подставляя $H = H_0 + V$, правую часть (1.35) с помощью тождественных преобразований представим в виде

$$\hat{P}(E - H) = (E_0 - H_0)\hat{A} - [V - (E - E_0)]\hat{A} - \frac{\hat{A}|\phi_0\rangle\langle\phi_0|(E_0 - H_0)\hat{A}}{\langle\phi_0|\hat{A}|\phi_0\rangle} + \frac{\hat{A}|\phi_0\rangle\langle\phi_0|[V - (E - E_0)]\hat{A}}{\langle\phi_0|\hat{A}|\phi_0\rangle}. \quad (1.36)$$

Поскольку $\langle\phi_0|(E_0 - H_0) = 0$, то третий член в правой стороне равенства (1.36) обращается в нуль. Обозначив для компактности

$$U = V - (E - E_0) - \frac{\hat{A}|\phi_0\rangle\langle\phi_0|[V - (E - E_0)]\hat{A}}{\langle\phi_0|\hat{A}|\phi_0\rangle}, \quad (1.37)$$

перепишем (1.36) в виде

$$\hat{P}(E - H) = (E_0 - H_0)\hat{A} - U\hat{A}. \quad (1.38)$$

Умножим левую и правую части (1.38) на \hat{T} справа и учтем (1.26), (1.28):

$$(E_0 - H_0)\hat{T} = \hat{P} - U\hat{T}. \quad (1.39)$$

Умножим теперь (1.39) слева на $\hat{P}\hat{R}_0$, где через \hat{R}_0 обозначена резольвента невозмущенного гамильтониана:

$$\hat{R}_0 = \sum_{k \neq 0} \frac{|\phi_k\rangle\langle\phi_k|}{E_0 - E_k}. \quad (1.40)$$

Через E_k обозначена энергия возбужденных состояний невозмущенного гамильтониана, $H_0\phi_k = E_k\phi_k$ (индексы нулевого при-

ближения мы опустили, так как в данном случае это не приведет к недоразумениям). Собственные функции эрмитова оператора H_0 образуют полный ортонормированный набор и, следовательно, удовлетворяют условию полноты

$$\sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k| = I, \quad (1.41)$$

где I — единичный оператор в пространстве $\{\phi_k\}$. Вычислим результат действия $\hat{P}\hat{R}_0$ на левую сторону равенства (1.39):

$$\begin{aligned} \hat{P}\hat{R}_0(E_0 - H_0)\hat{T} &= \hat{P} \sum_{k \neq 0} \frac{|\phi_k\rangle \langle \phi_k| (E_0 - H_0)}{E_0 - E_k} \hat{T} = \hat{P} \sum_{k \neq 0} |\phi_k\rangle \langle \phi_k| \hat{T} = \\ &= \hat{P}(I - |\phi_0\rangle \langle \phi_0|) \hat{T} = \hat{P}\hat{T} = \hat{T}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

При получении результата (1.42) использованы соотношения (1.41), (1.32). Действуя $\hat{P}\hat{R}_0$ на левую и правую стороны равенства (1.39), получаем основное соотношение для нахождения \hat{T} :

$$\hat{T} = \hat{P}\hat{R}_0\hat{P} - \hat{P}\hat{R}_0U\hat{T}. \quad (1.43)$$

Отсюда \hat{T} легко находится методом итераций. Для этого надо в правой части (1.43) в качестве первого приближения положить $\hat{T} = 0$, полученное выражение $\hat{T}^{(1)} = \hat{P}\hat{R}_0\hat{P}$ подставить вместо \hat{T} в правую часть (1.43); тогда $\hat{T}^{(2)} = \hat{P}\hat{R}_0\hat{P} - (\hat{P}\hat{R}_0U)(\hat{P}\hat{R}_0\hat{P})$ и т. д. В результате получаем ряд

$$\hat{T} = \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{P}\hat{R}_0U)^n \hat{P}\hat{R}_0\hat{P}. \quad (1.44)$$

Разложение (1.44) позволяет получить в явном виде ряды теории возмущений для волновой функции и энергии. Подстановка (1.44) в (1.31) и (1.33) дает

$$\psi = \hat{A}\phi_0 + \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{P}\hat{R}_0U)^n \hat{P}\hat{R}_0\hat{P}V\phi_0, \quad (1.45)$$

$$E = E_0 + \frac{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle} + \frac{\langle \hat{A}V\phi_0 | \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{P}\hat{R}_0U)^n \hat{P}\hat{R}_0\hat{P} | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle}; \quad (1.46)$$

в n -м порядке теории возмущений

$$\psi^{(n)} = (\hat{P}\hat{R}_0U)^{n-1} \hat{P}\hat{R}_0\hat{P}V\phi_0, \quad (1.47)$$

$$E^{(n)} = \frac{\langle \hat{A}V\phi_0 | (\hat{P}\hat{R}_0U)^{n-2} \hat{P}\hat{R}_0\hat{P} | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle}. \quad (1.48)$$

Подстановка явных выражений \hat{R}_0 и U для первых трех порядков $E^{(n)}$ приводит к формулам, в точности совпадающим с полученными Айзеншитцем и Лондоном [3]. Выпишем в явном виде выражения для поправок к энергии в первых двух порядках теории возмущений:

$$E^{(1)} = \frac{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle}, \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{\langle \hat{A}V\phi_0 | \hat{P}\hat{R}_0\hat{P} | \hat{A}V\phi_0 \rangle}{\langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle} = \\ &= \langle \hat{A}\phi_0 | \hat{A}\phi_0 \rangle^{-1} \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \hat{A}(V - E^{(1)})\phi_0 | \hat{A}\phi_k \rangle \langle \hat{A}\phi_k | \hat{A}(V - E^{(1)})\phi_0 \rangle}{E_0 - E_k}. \end{aligned} \quad (1.50)$$

На результатах расчета по формуле (1.50) мы остановимся ниже, а сейчас перейдем к рассмотрению других формулировок ОТВ.

Другие формализмы ОТВ. После публикации известной работы Айзеншитца — Лондона [3] прошло более тридцати лет, прежде чем новые вычислительные возможности в связи с появлением быстродействующих ЭВМ дали толчок возрождению интереса к проблеме учета обмена в теории межмолекулярных взаимодействий. Одной из первых работ по учету обмена в рамках теории возмущений явилась работа Маррела — Рандича — Вильямса [4]. Авторы разложили искомую волновую функцию по антисимметричным произведениям волновых функций изолированных молекул. Для ускорения сходимости в разложение были включены ионные члены, отвечающие переносу заряда с одной молекулы на другую. Подстановка разложения в уравнение Шредингера приводит к системе уравнений, каждый матричный элемент в которой разлагается далее в двойной ряд по степеням оператора взаимодействия и интегралов перекрывания.

Положительным результатом работы [4] явилось четкое выделение в выражении для энергии членов, имеющих ясный физический смысл. Так, в первом порядке теории возмущений к непосредственному электростатическому взаимодействию добавилось обменное взаимодействие. Во втором порядке к поляризационным взаимодействиям (индукционному и дисперсионному) добавилось обменно-поляризационное и некоторое эффективное взаимодействие, обусловленное членами с переносом заряда.

Однако, вследствие переполненности используемого базисного набора и неоднозначности определения порядков по степеням интегралов перекрывания, в формализме MRW получились разные выражения для энергии в зависимости от способа разложения матричных элементов. В связи с этим Маррел и Шоу [8] сформулировали другой подход, применив, так же как и Авоирд [7], аппарат

волновых операторов. При этом была использована модификация формализма Левдина [43, 44], предложенная Ярисом [45].

Операторы проектирования \hat{O} и \hat{P} , вместо (1.17), (1.18), были взяты в виде

$$\hat{O} = \frac{A|\phi_0\rangle\langle\phi_0|}{\langle A\phi_0|\phi_0\rangle}, \quad (1.51)$$

$$\hat{P} = 1 - \hat{O}, \quad (1.52)$$

приведенная резольвента — в виде

$$\hat{T} = \hat{P}[\alpha\hat{O} - \hat{P}(V - E + \mathcal{E})\hat{P} + \hat{P}(\mathcal{E} - H_0)\hat{P}]^{-1}\hat{P}, \quad (1.53)$$

где введена величина \mathcal{E} , имеющая размерность энергии. В конечном результате \mathcal{E} устремляют к E_0 . Для нахождения членов ряда теории возмущений резольвенту (1.53) разлагают в ряд. Поправки к энергии в первом и втором порядках теории возмущений равны

$$E^{(1)} = \frac{\langle\phi_0|V A\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|A\phi_0\rangle}, \quad (1.54)$$

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq 0}^{\infty} \frac{\langle\phi_0|V|\phi_k\rangle}{(\mathcal{E} - E_k)\langle\phi_0|A\phi_0\rangle^2} [\langle\phi_0|A\phi_0\rangle\langle\phi_k|H_0 + V|A\phi_0\rangle - \langle\phi_k|A\phi_0\rangle\langle\phi_0|H_0 + V|A\phi_0\rangle]. \quad (1.55)$$

Переход в этих выражениях к пределу при $\mathcal{E} \rightarrow E_0$ приводит их к формулам, полученным в работе [4], т. е. в первом и втором порядках энергии формализмов MRW и MS совпадают.

Машер и Амос [9, 10] предложили использовать в качестве базиса несимметризованные произведения ϕ_k ($k \neq 0$) и лишь для основного состояния брать антисимметричное произведение $A\phi$ (фактически тот же базис использовался и в [8]). При получении поправок авторы избрали традиционный путь, представив гамильтониан в виде $H = H_0 + \mathcal{K}V$ и разлагая по \mathcal{K} энергию и волновую функцию. В работе [32] была показана эквивалентность подходов [8] и [9, 10], поэтому для формализма работ [8—10] принято единое обозначение MS — MA.

Отличным по подходу от вышеизложенных методов является метод Хиршфельдера — Сильби (HS) [5], в котором уравнения теории возмущений записываются для некоторой «промитивной» функции, действие на которую соответствующим оператором симметрии дает искомое решение. Функции определенной симметрии получают из несимметризованной функции $F_1^{(0)}$ действием операторов проектирования $\nu\hat{\epsilon}_{ik}$ [46, 47]:

$$\nu\psi_{ik} = \nu\hat{\epsilon}_{ik}F_1^{(0)} = \frac{f_\nu}{g} \sum_R \nu\Gamma_{ik}(R)^* R F_1^{(0)}, \quad (1.56)$$

где R пробегает все g операций группы симметрии, ${}^{\nu}\Gamma_{ik}(R)$ — матричные элементы неприводимого представления ${}^{\nu}\Gamma$, f_{ν} — размерность этого представления. Несимметризованная функция $F_1^{(0)}$ может быть простым произведением атомных либо молекулярных орбиталей. Функции (1.56) удовлетворяют уравнению Шредингера

$$H {}^{\nu}\psi_{ik} = {}^{\nu}E_k {}^{\nu}\psi_{ik}. \quad (1.57)$$

Для набора g функций $RF_1^{(0)}$:

$$F_1^{(0)}, F_2^{(0)} = R_2 F_1^{(0)}, \dots, F_g^{(0)} = R_g F_1^{(0)}, \quad (1.58)$$

из (1.57) могут быть получены следующие уравнения:

$$HF_j = \sum_m B_{jm} F_m \quad (1.59)$$

с коэффициентами

$$B_{jm} = \sum_{\nu, k} \frac{j_{\nu}}{g} {}^{\nu}E_k {}^{\nu}\Gamma_{kk}(R_j^{-1}R_m)^*. \quad (1.60)$$

Далее уравнения (1.59) решаются методом теории возмущений. В качестве функции нулевого приближения может рассматриваться любая функция из набора $\{F_j\}$. Для энергии в первом и втором порядках получают

$${}^{\nu}E_k^{(1)} = \frac{\sum_j {}^{\nu}\Gamma_{kk}(R_j) \langle F_j^{(0)} | V | F_1^{(0)} \rangle}{\sum_j {}^{\nu}\Gamma_{kk}(R_j) \langle F_j^{(0)} | F_1^{(0)} \rangle}, \quad (1.61)$$

$${}^{\nu}E_k^{(2)} = \sum_j {}^{\nu}\Gamma_{kk}(R_j) [\langle F_j^{(0)} | V - {}^{\nu}E_k | F_1^{(0)} \rangle + \sum_m A_{1m}^{(1)} \langle F_j^{(1)} | F_m^{(0)} \rangle - \\ - {}^{\nu}E_k^{(1)} \langle F_j^{(0)} | F_1^{(0)} \rangle] / \sum_j {}^{\nu}\Gamma_{kk}(R_j) \langle F_j^{(0)} | F_1^{(0)} \rangle. \quad (1.62)$$

В дальнейшем Хиршфельдер с сотрудниками продолжили поиски наиболее оптимальной в вычислительном отношении схемы. В работе [17] были сформулированы уравнения для каждого типа симметрии ν , причем предполагается, что примитивная функция F_{ν} своя для каждого типа симметрии, что и отмечается значком ν . Авторы [17] показали, что все ранее развитые методы являются частными случаями выбора параметров α_{ν} и β_{ν} в предложенной ими примитивной функции

$$F_{\nu} = g \sum_{\mu} {}^{\mu}\hat{A} [{}^{\mu}\alpha_{\nu} V - {}^{\mu}\beta_{\nu}] \Phi_{\nu}, \quad (1.63)$$

Φ_{ν} — произвольная функция, оператор ${}^{\mu}\hat{A}$ проектирует произвольную функцию на пространство неприводимого представления

${}^{\mu}\Gamma$ и строится из операторов проектирования на строку неприводимого представления ${}^{\mu}\hat{\epsilon}_{ii}$:

$${}^{\mu}\hat{A} = \sum_i {}^{\mu}\hat{\epsilon}_{ii} = \frac{f_{\mu}}{g} \sum_R {}^{\mu}\chi(R) R. \quad (1.64)$$

В (1.64) ${}^{\mu}\chi(R)$ — характер представления ${}^{\mu}\Gamma$. В работе [17] предлагается параметры ${}^{\mu}\alpha_{\nu}$ и ${}^{\mu}\beta_{\nu}$ в функции E_{ν} варьировать.

Матсенон и Джанкером (MJ) [15] развит подход, использующий для расчета только пространственные волновые функции с перестановочной симметрией определенной схемы Юнга. Ими найден вид уравнений теории возмущений для пространственных волновых функций, близкий к уравнениям работы [17], и проведен анализ неоднозначности их решения.

Перейдем теперь к общему рассмотрению связи различных формализмов несимметричной по гамильтониану теории возмущений и критериев выбора из них наилучшего.

Связь различных формализмов, критерии выбора наилучшего. Точная волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера с полным гамильтонианом H , может быть представлена как

$${}^{\nu}\psi = {}^{\nu}\hat{A}\Phi_{\nu}, \quad (1.65)$$

где ${}^{\nu}\hat{A}$ — оператор симметризации (1.64), Φ_{ν} — несимметричная функция, в общем случае разная для каждого неприводимого представления ${}^{\nu}\Gamma$ группы симметрии гамильтониана G . Группа G является внешним произведением группы перестановок на точечную группу симметрии системы.

Уравнения теории возмущений, получаемые при подстановке в уравнение Шредингера искомой волновой функции в виде (1.65) и использовании условия коммутации оператора ${}^{\nu}\hat{A}$ с полным гамильтонианом H , имеют следующий вид:

$${}^{\nu}\hat{A}H_0\Phi_{\nu}^{(0)} = E_0{}^{\nu}\hat{A}\Phi_{\nu}^{(0)}, \quad (1.66a)$$

$${}^{\nu}\hat{A}(H_0 - E_0)\Phi_{\nu}^{(1)} = {}^{\nu}\hat{A}({}^{\nu}E^{(1)} - V)\Phi_{\nu}^{(0)}, \quad (1.66b)$$

$$\begin{aligned} {}^{\nu}\hat{A}(H_0 - E_0)\Phi_{\nu}^{(n)} = & {}^{\nu}\hat{A}({}^{\nu}E^{(1)} - V)\Phi_{\nu}^{(n-1)} + \\ & + \sum_{m=2}^n {}^{\nu}\hat{A}{}^{\nu}E^{(m)}\Phi_{\nu}^{(n-m)}, \quad n \geq 2. \end{aligned} \quad (1.66b)$$

Как впервые отметил Байерс Браун [26] (см. также [33]), уравнения (1.66b), (1.66b) не могут определить ${}^{\nu}E^{(m)}$, так как не существует функции, умножение которой на левую часть и последующее интегрирование давало бы нуль. Это означает, что уравнения (1.66b), (1.66b) могут быть решены для любого ${}^{\nu}E^{(m)}$,

т. е. $\Phi_v^{(n)}$ не определены однозначно системой уравнений (1.66)¹⁾. Последнего следовало ожидать в свете отмеченной в пункте 1.1 неоднозначности разложений по антисимметричным функциям.

Амос [33] показал, что многие из вариантов ОТВ могут быть получены исключением оператора ${}^v\hat{A}$ из различных мест в уравнениях (1.66). Это фактически означает наложение дополнительных условий на Φ_v и обеспечивает ее однозначное определение.

Так, метод EL — HAV [3, 6, 7] отвечает решению уравнений (1.66) без оператора ${}^v\hat{A}$ в левых частях уравнений. Это эквивалентно допущению, что

$$(1 - {}^v\hat{A}) (H_0 - E_0) \Phi_v^{(n)} = 0 \text{ для всех } n \quad (1.67)$$

или (при суммировании уравнения по всем порядкам)

$$(1 - {}^v\hat{A}) (H_0 - E_0) \Phi_v = 0. \quad (1.68)$$

Соотношение (1.68), согласно [33], представляет собой дополнительное условие для Φ_v , и при его учете уравнение Шредингера может быть записано в виде

$$(H_0 - E_0) \Phi_v + {}^v\hat{A} [V - ({}^vE - E_0)] \Phi_v = 0. \quad (1.69)$$

Это уравнение и является исходным уравнением метода EL — HAV.

Исключение оператора ${}^v\hat{A}$ в (1.66) везде, кроме членов, где он предшествует V , приводит к уравнению метода AM [11]

$$(H_0 + {}^v\hat{A}V) \Phi_v = {}^vE\Phi_v \quad (1.70)$$

с условием на Φ_v

$$(1 - {}^v\hat{A}) (H_0 - {}^vE) \Phi_v = 0. \quad (1.71)$$

Метод MS — MA [8, 9] получается из (1.66) путем исключения ${}^v\hat{A}$ в первом члене (1.66б) и во всех членах (1.66в):

$$(H - {}^vE) \Phi_v = (1 - {}^v\hat{A}) (H - {}^vE) \Phi^{(0)}, \quad (1.72)$$

и отвечает дополнительному условию

$$(1 - {}^v\hat{A}) (H - {}^vE) (\Phi_v - \Phi_v^{(0)}) = 0. \quad (1.73)$$

Дополнительные условия на волновую функцию накладываются и в методах HS [5] и MJ [15].

¹⁾ В традиционной теории возмущений Релея — Шредингера (см. уравнения (П.3.38)) H_0 коммутирует с оператором ${}^v\hat{A}$. Умножение (1.66б) слева на $\Phi^{(0)}$ и интегрирование приводит к нулевой левой части. Для $E^{(1)}$ получаем

$$E^{(1)} = \langle \Phi^{(0)} | V | \Phi^{(0)} \rangle / \langle \Phi^{(0)} | \Phi^{(0)} \rangle,$$

и $\Phi^{(1)}$ однозначно определяется уравнением (1.66б).

Как было отмечено в [42], описанные выше процедуры фактически отвечают разбиению уравнения

$$(H - E) \nu A \Phi = 0 \quad (1.74)$$

на основное уравнение метода

$$L_1 \Phi = 0 \quad (1.75)$$

и уравнение

$$L_2 \Phi = 0, \quad (1.76)$$

называемое в работах [33, 35, 15] дополнительным условием на функцию Φ . Подход к уравнению (1.76) как к условию, которому должна удовлетворять функция Φ , означает, что мы обязаны решать оба уравнения (1.75), (1.76) совместно.

В действительности в методах ОТВ решается только уравнение (1.75), т. е. функции, полученные в этих методах, совсем не обязательно удовлетворяют дополнительным условиям. Более того, в работе [35] было показано, что дополнительные условия в методах EL — NAV, AM, MS — MA не могут быть удовлетворены используемыми в них функциями Φ . Авторы [35] отсюда сделали вывод, что основные уравнения этих методов также являются физически несостоятельными. Такой вывод нельзя признать обоснованным [42]. Фактически в упомянутых методах полное уравнение (1.74) заменяется приближенным (1.75), и качество такого приближения зависит от величины отбрасываемых членов. Поскольку отбрасываемые члены определяются обменом электронов между молекулами, соответствующие матричные элементы на достаточно больших расстояниях будут малы, и приближенные схемы будут давать хорошие результаты независимо от удовлетворения дополнительных условий.

Как показывают конкретные расчеты (см. ниже пункт 1.3), различные формализмы приводят, за рядом исключений, к хорошим результатам для реальных систем. Последнее обстоятельство и было приведено Чипменом [36] в качестве основного аргумента в защиту критикуемых в [35] формализмов ОТВ.

В работе Чипмена [36] (см. также [17, 41]) дан несколько иной по сравнению с Амосом [33] подход к анализу взаимосвязи различных несимметричных формализмов. Уравнение Шредингера для волновой функции в форме (1.65) может быть записано в виде

$$\nu A (H - \nu E) \Phi_\nu = 0. \quad (1.77)$$

Как отмечено в работе [17], (1.77) эквивалентно следующему уравнению для Φ_ν :

$$(H - \nu E) \Phi_\nu = \sum_{\mu \neq 0} \mu A F_\nu, \quad (1.78)$$

где F_ν — произвольная функция, определяющая компоненты функции Φ_ν в подпространствах с симметриями $\mu \neq \nu$. Различные варианты ОТВ отвечают разному выбору F_ν , а именно [36]:

$$\begin{aligned} \text{EL} - \text{HAV} : \mu \hat{A} F_\nu &= \mu \hat{A} (V - \nu E + E_0) \Phi_\nu, \\ \text{AM} : \mu \hat{A} F_\nu &= \mu \hat{A} V \Phi_\nu, \\ \text{MS} - \text{MA} : \mu \hat{A} F_\nu &= \mu \hat{A} (H_0 + V - \nu E) \Phi_0, \\ \text{HS} : \mu \hat{A} F_\nu &= (\mu E - \nu E) \mu \hat{A} \Phi, \quad \mu \neq \nu. \end{aligned} \quad (1.79)$$

В методе СВН [17] берется наиболее общий вид функции F_ν :

$$F_\nu \sim \sum_{\mu} \mu \hat{A} [\mu \alpha_\nu V - \mu \beta_\nu] \Phi_\nu \quad (1.80)$$

с варьируемыми параметрами $\mu \alpha_\nu$ и $\mu \beta_\nu$.

Вопрос о том, какой метод наилучший, может быть разрешен при наличии независимого критерия выбора несимметризованной функции. В качестве такого критерия в ряде работ был предложен принцип наименьшего отклонения функции Φ_ν от собственной функции ϕ_0 невозмущенной задачи (1.10). Адамс [34] предложил выбирать Φ_ν в виде суперпозиции точных волновых функций всех типов симметрии (в этом случае индекс ν функции Φ_ν излишен, так как она выбирается единым образом для всех ν):

$$\Phi = \sum_{\nu, k} c_{\nu k} \psi_{\nu k} \quad (1.81)$$

с коэффициентами $c_{\nu k}$, определяемыми условием минимума функционала энергии

$$\delta \frac{\langle \Phi | H_0 | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = 0. \quad (1.82)$$

Сумма в (1.81) включает в общем случае все типы симметрии уравнения Шредингера, в том числе и не удовлетворяющие принципу Паули, индекс k нумерует состояния с одинаковым типом симметрии. Если не предполагать Φ в виде (1.81), то очевидно, что (1.82) удовлетворяет $\Phi = \phi_0$.

Адамс [34] показал, что оптимальная функция Φ в виде (1.81) должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$(H - QVQ) \Phi = \varepsilon \Phi, \quad (1.83)$$

в котором потенциал возмущения V экранирован нелокальным потенциалом Q , зависящим от Φ . При $Q = 1$ (что имеет место, когда в (1.81) входят все решения точного уравнения Шредингера, т. е. полный набор) $\Phi = \phi_0$ и $\varepsilon = E_0$.

В последующих работах Адамс и Полимеропулос [38, 39] рассмотрели решение уравнения (1.83) методом теории возмущений и нашли, что если разложение (1.81) таково, что только одна из симметричных проекций Φ дает точную волновую функцию,

то в первом порядке теории возмущений решение идентично с соответствующими решениями в формализмах EL — HAV и MS — MA, но различается в следующих порядках. Если же разложение (1.81) содержит все типы симметрии, то в первом порядке решение совпадает с методом HS, но различается в следующих порядках. В итоге авторы не нашли оснований для предпочтения какого-либо из рассмотренных формализмов, указав, что каждый имеет свои преимущества в зависимости от задачи.

Критерий Адамса (1.82) сводится к требованию близости Φ к ϕ_0 в смысле энергетического описания. Чипмен [37] сформулировал альтернативный критерий, исходящий из требования максимальной пространственной близости функции Φ_v по отношению к ϕ_0 . Φ_v^* выбирается в виде

$$\Phi_v = c_v {}^v\psi + (1 - {}^v\hat{A}) \chi_v, \quad (1.84)$$

где коэффициент c_v и произвольная функция χ_v ищутся из условия минимума среднеквадратичного отклонения Φ_v от ϕ_0 . Последнее эквивалентно минимизации интеграла перекрывания

$$\delta \frac{\langle \Phi_v | \phi_0 \rangle}{\langle \Phi_v | \Phi_v \rangle} = 0. \quad (1.85)$$

Непосредственный вывод показывает, что функция, удовлетворяющая условиям (1.84) и (1.85), имеет следующий вид:

$$\Phi_v = N_v [{}^v\psi \langle {}^v\psi | \phi_0 \rangle + (1 - {}^v\hat{A}) \phi_0], \quad (1.86)$$

где N_v в связи с отсутствием условий на нормировку Φ_v — произвольная константа, определяемая через интегралы перекрывания как

$$N_v = \frac{\langle \Phi_v | \Phi_v \rangle}{\langle \Phi_v | \phi_0 \rangle}.$$

Функция (1.86) удовлетворяет неоднородному уравнению [37]

$$[H - {}^vE] \Phi_v = N_v (1 - {}^v\hat{A}) [V - {}^vE + E_0] \phi_0. \quad (1.87)$$

Если N_v выбирать равным единице, то уравнение (1.87) совпадает с уравнением (1.72) метода MS — MA (последнее следует, если представить H в правой части (1.72) как $H_0 + V$ и потребовать, чтобы $\Phi^{(0)}$ была собственной функцией H_0 , т. е. $\Phi^{(0)} \equiv \phi_0$). Однако существенное для формализма MS — MA требование промежуточной нормировки $\langle \Phi_v | \phi_0 \rangle = 1$ (см. по этому поводу [32]) невозможно совместить с условием $N_v = 1$. Следовательно, уравнение (1.87) не эквивалентно полностью методу MS — MA, хотя решение уравнения (1.87) методом теории возмущений показывает, что различие с методом MS — MA начинается лишь с третьего порядка. В первом порядке выражение для энергии

может быть приведено к соответствующим выражениям методов EL — HAV и DEM [12, 13].

Кутцельниг [40] предложил рассмотреть различные методы ОТВ с точки зрения их свойств в отношении разложения по степеням $1/R$. В результате он пришел к требованию, согласно которому оптимальная примитивная функция должна удовлетворять уравнению Шредингера асимптотически, т. е.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \{R^n (H - E)\Phi\} = 0 \text{ для всех } n. \quad (1.88)$$

Такие функции Кутцельниг назвал «подлинно примитивными» (genuine primitive) и показал, что примитивные функции формализмов EL — HAV и MS — MA не являются «подлинно примитивными» и лишь в методе HS критерий (1.88) выполняется (см. также дальнейшую работу [41]).

Таким образом, критерий Чипмена обосновывает формализм MS — MA вплоть до второго порядка, в то же время, согласно Кутцельнигу, MS — MA, так же как и EL — HAV, не обоснован и лишь формализм HS удовлетворяет критерию (1.88); применение же критерия Адамса вообще не позволяет выделить наилучший формализм. Это указывает, что неоднозначность распространяется не только на формализмы ОТВ, но и на критерии их отбора. Последнее связано с нефизичностью самой концепции «примитивной функции». В такой ситуации единственным критерием остается конкретный расчет. В следующем подпункте будут приведены результаты расчетов. Но прежде будет изложен оригинальный подход к ОТВ, предложенный в работе Ежиорского и Колоса [18], позволяющий оценить сходимость различных формализмов ОТВ.

Формализм Ежиорского и Колоса; сопоставление результатов расчета. В связи с полученными выше выводами о неоднозначности критериев выбора наилучшей «примитивной» функции $\psi\Phi$ и невозможностью на этом основании выбора наилучшего формализма представляет интерес общая формулировка ОТВ, развитая в работе Ежиорского и Колоса [18] и не связанная с выбором $\psi\Phi$. В ее основе лежит итерационный метод решения уравнения Шредингера с наложением требования правильной симметрии решения в процессе итераций. Изложим этот подход более подробно.

Пусть ϕ_0 — нормированная собственная функция невозможного гамильтониана H_0 , а \hat{R} — его резольвента, задаваемая спектральным представлением (1.40). Введем оператор проецирования

$$O = |\phi_0\rangle\langle\phi_0|. \quad (1.89)$$

В силу ортогональности собственных функций гамильтониана

$$\hat{O}\hat{R}_0 = \hat{R}_0\hat{O} = 0; \quad (1.90)$$

поскольку $\hat{R}_0(H_0 - E_0) = \sum_{k \neq 0} |\phi_k\rangle \langle \phi_k|$, то из условия полноты (1.44) следует равенство

$$\hat{R}_0(H_0 - E_0) = 1 - \hat{O}. \quad (1.91)$$

От собственных функций ψ полного гамильтониана потребуем выполнения условия промежуточной нормировки

$$\langle \phi_0 | \psi \rangle = 1. \quad (1.92)$$

Представим уравнение Шредингера в виде, удобном для проведения итерационного процесса. Для этого покажем, что уравнение Шредингера

$$(H_0 + V)\psi = E\psi \quad (1.93)$$

эквивалентно следующим двум уравнениям:

$$\psi = \phi_0 + \hat{R}_0(\mathcal{E} - V)\psi, \quad (1.94)$$

$$\mathcal{E} = E - E_0 = \langle \phi_0 | V | \psi \rangle. \quad (1.95)$$

Выражение для энергетического сдвига (1.95) легко получается, если умножить уравнение (1.93) слева на ϕ_0 , проинтегрировать по конфигурационному пространству и учесть условие промежуточной нормировки (1.92). Для доказательства справедливости уравнения (1.94) преобразуем его правую часть, подставив $\mathcal{E} = E - E_0$ и заменив $E\psi$ на $(H_0 + V)\psi$:

$$\psi = \phi_0 + \hat{R}_0(H_0 - E_0)\psi. \quad (1.96)$$

Подстановка в (1.96) равенства (1.91) и учет того, что в силу (1.92) оператор \hat{O} переводит ψ в ϕ_0 , приводит к тождеству, что и требовалось доказать.

При условии малости V уравнение (1.94) легко поддается решению методом последовательных приближений. Выбрав начальное приближение ψ_0 и подставляя его в правые части (1.94), (1.95), получаем ψ_1 и \mathcal{E}_1 . Итерационный процесс продолжают до тех пор, пока не удовлетворится заданный критерий сходимости. На n -м шаге итерации получаем

$$\psi_n = \phi_0 + \hat{R}_0(\mathcal{E} - V)\psi_{n-1}, \quad (1.97)$$

$$\mathcal{E}_n = \langle \phi_0 | V | \psi_{n-1} \rangle. \quad (1.98)$$

Если в качестве исходного приближения взять $\psi_0 = \phi_0$, то можно показать [42], что \mathcal{E}_n эквивалентна сумме n первых порядков теории возмущений Релея — Шредингера плюс дополнительные

члены более высоких порядков. Двухкратная итерация дает

$$\mathcal{E}_2 = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | V R_0 V | \phi_0 \rangle, \quad (1.99)$$

что точно совпадает с суммой первого и второго порядков в RS-формализме (см. формулы (П.3.34), (П.3.32)).

Сходимость итерационного процесса очень сильно зависит от выбора начальной волновой функции ψ_0 . Очевидно, что чем ближе ψ_0 к ψ , тем быстрее должна быть сходимость. Выбор $\psi = \phi_0$ в этом смысле неудачен, так как отсутствие правильной симметрии у ϕ_0 приводит к нефизическим решениям [1]. На плохую сходимость ряда Релея — Шредингера указывает и конкретный расчет (см. табл. III.1, III.2). Лучшим выбором ψ_0 будет асимптотическое приближение для ψ , т. е. $\psi_0 = \hat{A}\phi_0$. Требование удовлетворения условию промежуточной нормировки выполняется, если вместо оператора \hat{A} ввести оператор $\hat{\mathcal{A}}$, действие которого на произвольную функцию χ определяется как

$$\hat{\mathcal{A}}\chi = \langle \phi_0 | \hat{A}\chi \rangle^{-1} \hat{A}\chi. \quad (1.100)$$

Функция начального приближения $\psi_0 = \hat{\mathcal{A}}\phi_0$.

В общем случае итерационная процедура (1.97), (1.98) может быть записана в виде

$$\psi_n = \phi_0 + \hat{R}_0 (\mathcal{E} - V) \hat{F} \psi_{n-1}, \quad (1.101)$$

$$\mathcal{E}_n = \langle \phi_0 | V | \hat{G} \psi_{n-1} \rangle, \quad (1.102)$$

где \hat{F} и \hat{G} — симметризирующие операторы, выбор которых на каждом шаге итерации должен способствовать ускорению сходимости. Эти операторы должны обеспечивать правильную симметрию, следовательно,

$$\hat{G}\psi = \hat{F}\psi = \psi. \quad (1.103)$$

Различные формализмы ОТВ могут быть представлены как частные случаи общей процедуры (1.101), (1.102) с соответствующим выбором операторов \hat{F} и \hat{G} [18, 49]. Так, n -кратная итерация с $\hat{F} = \hat{A}$, $\hat{G} = \hat{\mathcal{A}}$ и $\psi_0 = \hat{\mathcal{A}}\phi_0$ эквивалентна суммированию ряда в формализме EL — HAV вплоть до n -го порядка с выборочным добавлением некоторых членов из высших порядков. Следовательно, формализм EL—HAV отвечает наложению требований симметрии на всех шагах итерации.

Гораздо более слабое требование имеет место для формализма MS—MA. Результаты, получаемые в методе MS — MA, следуют непосредственно из итерационной процедуры (1.101), (1.102) при $\hat{F} = \hat{G} = 1$, $\psi_0 = \hat{\mathcal{A}}\phi_0$, т. е. требование правильной симметрии накладывается только на первом шаге итерации. В дальнейшем итерационном процессе симметрия может и нарушаться. Послед-

нее приводит к расходимости высших порядков теории возмущений, как это было показано на примере расчета методом MS—MA $2p\sigma_u$ -состояния H_2^+ (табл. III.1).

Таблица III.1. Сходимость итерационного процесса (1.101), (1.102) для $2p\sigma_u$ -состояния H_2^+ при $R = 3a_0$ [18]

n	RS	MS—MA	JK	EL—HAV	IIS
2	—71,445	0,07	0,0700403	0,0430472	—0,0415864
3	—58,510	0,27	0,1579658	0,0074925	0,0794479
4	—45,962	0,40	0,1452558	0,0011213	—0,0058495
5	—37,062	0,55	0,1277947	0,0002097	0,0166746
6	—29,115	0,73	0,1115636	0,0000343	—0,0041567
7	—23,092	0,95	0,0973215	0,0000067	0,0045706
8	—18,015	1,23	0,0848741	0,0000011	—0,0020525
9	—14,142	1,60	0,0740139	0,0000002	0,0016040
10	—10,975	2,08	0,0645395	—	—0,0009396
15	—3,082	7,85	—	—	0,0001423
20	—0,845	32,44	0,0163555	—	—0,0000273
25	—0,232	212,55	0,0082167	—	0,0000041
30	—0,063	—	0,0041223	—	—0,0000007
35	—0,017	—	0,0020652	—	0,0000001

В таблице помещены значения относительной ошибки $\frac{\delta_n - \delta}{\delta} \cdot 100\%$.
 Для формализма JK приведены данные по сходимости не итерационной процедуры, а ряда теории возмущений по (1.104), $\frac{\sum_{k=1}^n E^{(k)} - E}{E} \cdot 100\%$ [49].

Ежиорский и Колос [18] предложили проводить итерационный процесс с требованиями симметрии, промежуточными по сравнению с методиками EL — HAV и MS — MA, а именно: $\hat{G} = 1$, $\hat{F} = \hat{A}$, $\psi_0 = \hat{A}\phi_0$. Итерационная процедура (1.101), (1.102) с этими значениями операторов приводит к ряду теории возмущений метода Ежиорского — Колоса (JK) [18, 49]:

$$E^{(n)} = \langle \phi_0 | V | \psi^{(n-1)} \rangle, \quad (1.104)$$

$$\psi^{(1)} = N_0 \hat{R}_0 \hat{A} (E^{(1)} - V) \phi_0, \quad (1.105)$$

$$\psi^{(n)} = -\hat{R}_0 V \hat{A} \psi^{(n-1)} + \sum_{r=1}^n E^{(r)} \hat{R}_0 \hat{A} \psi^{(n-r)}, \quad n \geq 2, \quad (1.106)$$

где $N_0 = \langle \phi_0 | \hat{A} \phi_0 \rangle^{-1}$. Подстановка (1.105) в (1.104) дает выражение, совпадающее с $E_{MS-MA}^{(2)}$. Различия с MS—MA начинаются с третьего и более высоких порядков.

Сходимость итерационной процедуры (1.101), (1.102) для различных формализмов была проверена на системе H_2^+ , допускаю-

щей точное решение. В табл. III.1 и III.2 приведены результаты расчета энергии возбужденного «антисимметричного» $2p\sigma_u$ -состояния H_2^+ для близких ($R = 3a_0$) и далеких ($R = 12,5a_0$) расстояний. При малых расстояниях наилучшая сходимость у EL — HAV, при больших — у EL — HAV и JK. Стандартная теория возмущений RS сходится очень медленно, а MS — MA даже расходится. Хорошо сходится формализм HS как для малых, так и больших расстояний, но, как показано в [18], в методе HS к данному физи-

Таблица III.2. Сходимость итерационного процесса (1.101), (1.102) для $2p\sigma_u$ -состояния H_2^+ при $R=12,5a_0$ [18]

n	RS	MS—MA	JK	EL—HAV	HS
2	—27,809	—0,6328	—0,6327809	—32,4736900	—0,6204451
3	—26,860	0,2559	—0,1449057	—7,2081735	0,2571587
4	—26,724	0,1867	—0,0346462	—1,6282719	0,1887963
5	—26,712	0,0810	—0,0068875	—0,3718064	0,0839612
6	—26,708	0,0337	—0,0008261	—0,0854761	0,0371350
7	—26,707	0,0128	0,0002291	—0,0197357	0,0165850
8	—26,706	0,0036	0,0002716	—0,0045697	0,0074923
9	—26,705	—0,0006	0,0001743	—0,0010601	0,0034117
10	—26,704	—0,0025	0,0000966	—0,0002463	0,0015616
12	—26,702	—0,0037	0,0000259	—0,0000133	0,0003300
14	—26,700	—0,0040	0,0000066	—0,0000007	0,0000701
16	—26,698	—0,0041	0,0000016	—	0,0000169
18	—26,696	—0,0041	0,0000004	—	0,0000032
20	—26,693	—0,0041	0,0000001	—	0,0000007

В таблице помещены значения относительной ошибки $\frac{E_n - E}{E} \cdot 100\%$.

Для формализма JK приведены данные по сходимости не итерационной процедуры, а ряда теории возмущений по (1.104), $\frac{\sum_{k=1}^n E^{(k)} - E}{E} \cdot 100\%$ [49].

ческому состоянию примешивается ряд нефизических решений, что должно затруднять применение этого метода к многоэлектронным системам.

В практическом отношении расходимость формализма MS — MA не имеет значения, так как для расчета многоэлектронных систем учет высших приближений теории возмущений нереален ¹⁾. Более того, анализ расчетов взаимодействия систем с замкнутыми электронными оболочками показывает, что в области притяжения достаточно хорошие результаты дает учет только второго порядка теории возмущений. Во втором порядке формализмы MRW,

¹⁾ Укажем также, что, как показано авторами работы [50], расходимость формализма MS—MA полностью устраняется при использовании аппроксимаций Паде; относительно последних см. § 3 Приложения II.

MS — MA, JK и развитый в [49] симметризованный RS-формализм совпадают. Согласно [18], для проведения расчетов наиболее удобны выражения второго порядка формализма MRW, эквивалентные соответствующим выражениям вышеперечисленных формализмов. В работах [51, 52] получены детальные выражения для взаимодействия систем с замкнутыми электронными оболочками в первом и втором порядках MRW. Функциями нулевого приближения взяты хартри-фоковские детерминанты. Ортогонализация базисов взаимодействующих молекул и введение ряда упрощающих предположений при расчете многоцентровых интегралов позволяют проводить учет обмена во втором приближении ОТВ и для сложных комплексов [53].

Уточнение приближения Хартри — Фока при описании не взаимодействующих систем может быть проведено в рамках развитой в работах [18, 54] двойной теории возмущений, согласно которой каждый член ряда обменной теории возмущений разлагается в ряд Релея — Шредингера по возмущению, вносимому внутримолекулярной корреляцией. Так, член k -го порядка

$$E^{(k)} = \sum_{l=0}^{\infty} \mu^{(l)} E^{(k,l)};$$

$E^{(k_0)}$ интерпретируется как энергия взаимодействия k -го порядка ОТВ, полученная при полном пренебрежении внутримолекулярными корреляциями, т. е. на детерминантах Хартри — Фока. Суммирование $E^{(k,l)}$ по l дает величину влияния внутримолекулярной корреляции на межмолекулярный потенциал. Влияние это может быть весьма значительным. В работе Шалевича и Ежирского [54] был предпринят прецизионный расчет димера (He)₂ на большом гауссовом базисе по методу двойной теории возмущений в формализме MS — MA. Вклад внутриаомных корреляций в энергию взаимодействия в точке минимума потенциальной кривой составляет 2,9 К при глубине минимума 10,3 К, т. е. ~28%. Таким образом, учет внутриаомной корреляции может оказаться важнее учета обменных членов во втором порядке теории возмущений.

При увеличении расстояния обычно достаточен учет второго порядка ОТВ. В связи с этим представляет интерес проведение расчетов для различных формализмов в зависимости от величины R . В табл. III.3 и III.4 приведены результаты расчетов для H₂⁺ [55] и H₂ [56, 57]. Как следует из табл. III.3, наилучшие результаты дает метод СВН, остальные методы (за исключением ЕL — HAV) примерно эквивалентны. Однако метод СВН сложнее остальных формализмов и в вычислительном отношении близок к вариационному методу. Для H₂ при $R \geq 8a_0$ сумма $E^{(1)} + E^{(2)}$ хорошо аппроксимирует энергию взаимодействия во всех формализмах, кроме

Таблица III.3. Относительная ошибка в расчете энергии взаимодействия до второго порядка включительно для $1s^2_g$ -состояния системы $H-H^+$ [55]

Метод	R, a_0					
	2	4	6	8	10	15
HS	-5,6	1,2	3,3	3,8	3,2	1,0
EL— HAV	-6,9	1,8	5,1	7,5	10,8	20,6
MS— MA	2,7	0,8	2,7	3,6	3,1	1,0
СВН	2,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1
$E_{\text{Точн. ат. ед.}}$	-0,10263	-0,04608	-0,01497	-0,002570	-0,0005787	0,00004894
В таблице приведено значение величины $\frac{E_{\text{Точн}} - (E^{(1)} + E^{(2)})}{E_{\text{Точн}}} \cdot 100\%$.						

EL — HAV. Расчеты основного и первого возбужденного состояний H_2 [56, 57] показали, что с увеличением R значение $E_{\text{EL—HAV}}^{(2)}$ приближается к $1/2 E_{\text{disp}}^{(2)}$, а не к $E_{\text{disp}}^{(2)}$, как следовало бы ожидать, исходя из уменьшения веса обменных членов. Соотношение $E_{\text{EL—HAV}}^{(2)} = 1/2 E_{\text{disp}}^{(2)}$ было получено на больших расстояниях также для H_2^+ и для модельных систем [59, 60]. Цифра $1/2$ казалась вначале магической. Однако расчет H_2^+ [55] с использованием более широкого базиса, чем в [58], привел уже к фактору $\sim 3/4$. Небольшое изменение модели δ -функции в [61] дало фактор 1. Следовательно, асимптотическое поведение энергии метода EL — HAV чувствительно к выбору базиса. Достаточно широкий базис должен приводить к верной асимптотике, в связи с этим приведенное в работе [28] доказательство независимости асимптотического поведения энергии от размера конечного базиса нам представляется некорректным.

Таким образом, если исключить плохое асимптотическое поведение EL — HAV, расчетные данные указывают на примерную эквивалентность различных формализмов. Следовательно, определяющим является простота формализма в вычислительном отношении. В этом смысле, видимо, предпочтительнее при проведении расчетов во втором приближении ОТВ метод MS — MA(MRW); в случае необходимости привлечения более высоких приближений — метод JK [18] или симметризованный RS-формализм [49].

1.3. Подходы, позволяющие применять стандартную теорию возмущений Релея — Шредингера. Как указывалось в пункте 1.1, одним из путей выхода из затруднения, связанного с тем, что анти-

Таблица III.4. Сравнение энергий (в см⁻¹), полученных в первом и во втором порядках ОТВ, с энергиями, полученными вариационным методом для H₂ [56, 57]

R, a ₀	E ₀ - E _g ^{var}	E ₀ + E _g ⁽¹⁾ - E _g ^{var}	E ₀ + E _g ⁽¹⁾ + E _g ⁽²⁾ - E _g ^{var}		
			EL-HAV	HS	MS-MA
4	3592,6	1115,7	427,0	415,6	379,7
6	178,9	67,4	25,46	5,70	5,58
8	11,6	7,8	3,78	0,06	0,06
R, a ₀	E ₀ - E _u ^{var}	E ₀ + E _u ⁽¹⁾ - E _u ^{var}	E ₀ + E _u ⁽¹⁾ + E _u ⁽²⁾ - E _u ^{var}		
			EL-HAV	HS	MS-MA
4	-1453,3	475,8	169,6	157,3	173,4
6	-41,2	44,8	23,47	3,62	3,61
8	4,3	7,3	3,77	0,05	0,06

E_g^{var} и E_u^{var} - энергии состояний ¹Σ_g⁺ и ³Σ_u⁺ молекулы H₂, рассчитанные вариационным методом.

симметричные функции (1.1) не являются собственными функциями гамильтониана нулевого приближения H₀, является конструирование симметричного \hat{H}_0 . Такой подход впервые был предложен в [19, 20]. Суть его в следующем.

Гамильтониан $H = T + U = T + U_0 + V = H_0 + V$ необходимо тождественно преобразовать в

$$H = \hat{H}_0 + \hat{V} \tag{1.107}$$

так, чтобы

$$\hat{H}_0 \hat{A} \phi_0 \equiv (T + U_0) \hat{A} \phi_0 = E_0 \hat{A} \phi_0. \tag{1.108}$$

Из (1.108) формально следует, что

$$U_0 = E_0 - T \hat{A} \phi_0 / \hat{A} \phi_0. \tag{1.109}$$

Потенциал (1.109) принято называть потенциалом Штерпхаймера. Он может быть преобразован к виду

$$U_0 = \hat{A} U_0 \phi_0 / \hat{A} \phi_0, \tag{1.110}$$

если воспользоваться коммутативностью T и \hat{A} и использовать равенство $T \phi_0 = E_0 \phi_0 - U_0 \phi_0$. Потенциал возмущения

$$\hat{V} = H - \hat{H}_0 = U - \frac{\hat{A} U_0 \phi_0}{\hat{A} \phi_0} = U - \frac{\hat{A} U \phi_0}{\hat{A} \phi_0} + \frac{\hat{A} V \phi_0}{\hat{A} \phi_0}.$$

Поскольку U и \hat{A} коммутативны, а действие оператора потенциальной энергии на произвольную функцию сводится к умножению на

него, то для \bar{V} получаем выражение, аналогичное (1.110):

$$\bar{V} = AV\phi_0/A\phi_0. \quad (1.111)$$

Оператор возмущения (1.111) был с успехом применен в работе [56] для расчета двухэлектронной системы Н — Н в рамках RS-формализма. Однако, как показано в работе [62], для расчета многоэлектронных систем процедура Штернхаймера неприменима. Различные модификации гамильтониана Штернхаймера были предложены в работах [24, 24—26]. Их недостатком является неэрмитовость гамильтониана, а фактическая применимость ограничивается двухэлектронными системами [32, 63]. Недостаточно обобщенным [64] является и метод Салема [23].

В ряде работ [28—31] развит матричный формализм решения уравнения Шредингера, позволяющий применять стандартную теорию возмущения Релея — Шредингера. Молекулярные орбитали, принадлежащие разным молекулам, предварительно ортогонализируются. Члены, обусловленные неортогональностью, так же как и члены, обусловленные внутримолекулярной корреляцией, включаются в возмущение. В результате разбиение полного гамильтониана на гамильтониан нулевого приближения и возмущение зависит от исходного базисного набора. Это обстоятельство послужило основой для критики матричных подходов [28—31] в работе [18], где, в частности, указывалось и на определенную степень произвола в разбиении полного гамильтониана. В связи с этим отметим, что результаты расчетов по формализмам ОТВ, изложенным в предыдущих пунктах, в конечном итоге также зависят от выбранного базиса. Во всяком случае расчеты димеров $(H_2)_2$ [65, 66] и $(He)_2$ [67] показали конкурентоспособность матричных методов [28—31] по сравнению с другими формализмами ОТВ. Более того, методика [31] была успешно применена к расчету димера $(H_2O)_2$ [68]. К комплексам такой сложности, насколько нам известно, пока ни один из несимметричных по гамильтониану формализмов ОТВ не применялся.

В определенном смысле метод [31] близок вариационному методу нахождения энергии взаимодействия. Дело в том, что, так же как и в вариационном методе, в методе [31] ищется полная энергия всей системы и энергии изолированных мономеров. Предварительно для возможности применения RS-формализма молекулярные орбитали разных мономеров ортогонализируются, после чего волновые функции нулевого приближения строятся как антисимметризованные произведения из детерминантов изолированных мономеров, включая одно- и двукратно возбужденные конфигурации мономеров. Далее по формулам теории возмущений Релея — Шредингера находят полные энергии димера и мономеров, подставляя вместо оператора возмущения соответствующие полные гамильтонианы. Энергия взаимодействия находится как разность

энергий димера и мономеров, вычисленных в одних и тех же порядках теории возмущений. Фактически в методе [31] секулярное уравнение вариационного метода наложения конфигураций решается в последовательных порядках теории возмущений.

Нахождение энергии взаимодействия как разности энергий димера и изолированных мономеров обеспечивает компенсацию ошибок, связанных с неточностью волновых функций мономеров, т. е. с тем, что волновые функции мономеров не являются точными собственными функциями гамильтонианов мономеров. В серии работ Маррела с соавторами [69—71], посвященных расчету взаимодействия инертных атомов, эта неточность учитывалась как поправка нулевого приближения к энергии взаимодействия. Расчет проводился по формулам теории возмущений Релея — Шредингера с учетом обмена только в первом порядке. К полученному значению энергии прибавлялась поправка

$$\Delta = \frac{\langle \sum_{Q \neq 1} (-1)^Q Q \phi_0 | H_0^A + H_0^B | \phi_0 \rangle - E_0 \langle \sum_{Q \neq 1} (-1)^Q Q \phi_0 | \phi_0 \rangle}{\langle \sum_{Q \neq 1} (-1)^Q Q \phi_0 | \phi_0 \rangle}, \quad (1.112)$$

обращающаяся в нуль при точном выполнении условия $(H_0^A + H_0^B)\phi_0 = E_0\phi_0$. Как показал расчет, величина поправки Δ довольно значительна. Результаты расчета удовлетворительно согласуются с экспериментальными потенциальными кривыми.

Рассмотренные в пункте 1.2 формализмы ОТВ начинают различаться со второго порядка за счет обменных членов. Эти же члены создают главные трудности при расчетах. Для систем с замкнутыми электронными оболочками можно ожидать [55, 72, 73], что вклад третьего и высших порядков теории возмущений будет мал, а во втором порядке можно пренебречь обменными членами, т. е.

$$E_{\text{int}} \approx E_{\text{cl}}^{(1)} + E_{\text{ex}}^{(1)} + E_{\text{pol}}^{(2)}. \quad (1.113)$$

В работе Ежиорского и Хэммерта [74] приближение (1.113) было успешно применено к расчету потенциальной кривой димера воды $(\text{H}_2\text{O})_2$ и анализу вкладов различных типов взаимодействий в образовании водородной связи. В качестве волновых функций мономеров использовались детерминанты, составленные из молекулярных орбиталей, найденных методом ССП. Внутримолекулярная корреляция в расчете не учитывалась. Для преодоления трудностей, возникающих при вычислении $E_{\text{pol}}^{(2)}$ в связи с необходимостью суммирования по бесконечному набору виртуальных молекулярных орбиталей, авторами [74] была применена специальная вариационная процедура, позволившая заменить бесконечный набор орбиталей, содержащий непрерывный спектр, конечным набором квадратично интегрируемых функций,

Результаты расчета вкладов различных типов взаимодействий в потенциальную кривую димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ помещены в табл. III.5. Определяющими членами являются $E_{\text{el}}^{(1)}$ и $E_{\text{ex}}^{(1)}$. Однако в области минимума учет этих двух членов недостаточен, так как приводит к слишком слабой связи. Водородная связь стабилизируется поляризационными взаимодействиями. Интересно также отметить, что если на малых расстояниях вклад индукционных взаимодействий превышает вклад дисперсионных, то с увеличением расстояния картина меняется. Полуэмпирический вариант расчета по формуле (1.113) развит в работе [53].

Таблица III.5. Вклады в энергию взаимодействия $(\text{H}_2\text{O})_2$ согласно [74] (E в ккал/моль)

$R_{\text{a-o}}, a_0$	$E_{\text{el}}^{(1)}$	$E_{\text{ex}}^{(1)}$	$E_{\text{ind}}^{(2)}$	$E_{\text{disp}}^{(2)}$
4,0	-43,09	105,49	-49,30	-14,46
4,40	-27,10	51,58	-21,00	-8,41
4,80	-17,07	25,11	-9,30	-4,89
5,20	-11,10	12,03	-4,12	-2,85
5,67	-7,12	4,90	-1,63	-1,54
7,00	-2,79	0,30	-0,18	-0,31
9,00	-1,12	0,00	-0,02	-0,05
15,00	-0,21	0,00	0,00	0,00

Следует иметь в виду, что трехчленное разложение (1.113) не всегда достаточно для хорошего описания потенциальной кривой. Так, энергия молекулярного термина $B^1\Sigma_u^+$, получающегося при взаимодействии атома Н в $1s$ -состоянии с атомом Н в $2p\sigma$ -состоянии, определяется членами [73]

$$E_{\text{int}} \approx E_{\text{el}}^{(1)} + E_{\text{ex}}^{(2)}.$$

А в случае взаимодействия в системе $\text{H}^+ - \text{He}$ энергия первого порядка вообще оказалась пренебрежимо малой по сравнению с энергией второго порядка [76]:

$$E_{\text{int}} \approx E_{\text{pol}}^{(2)} + E_{\text{ex}}^{(2)}.$$

Эти данные указывают на необходимость известной осторожности при использовании приближения (1.113) для расчета возбужденных состояний нейтральных систем, а также ионных систем. ⁹

§ 2. Вариационные методы

2.1. Введение. На близких расстояниях во взаимодействующей системе нельзя выделить отдельные молекулы. Систему необходимо рассматривать как единую квазимолекулу и применять для ее расчета те же методы, что и для расчета изолированных молекул.

Наиболее употребительными здесь являются вариационные методы. Энергия взаимодействия E_{int} в этих методах определяется как разность полной энергии системы E и суммы энергий изолированных молекул. Так, для системы из двух молекул

$$E_{\text{int}} = E - (E_A + E_B). \quad (2.1)$$

Вариационный метод позволяет получить энергию взаимодействия в широкой области расстояний. Однако на больших расстояниях величина E_{int} мала. Нахождение ее по (2.1), как малой разности двух больших величин, накладывает жесткие требования на точность расчета энергий, входящих в (2.1), и ограничивает R областью малых и промежуточных расстояний ($R \lesssim 20a_0$).

Для достижения результатов, сравнимых с экспериментальными, вариационная функция должна быть многопараметрической. Эталонными на настоящий момент являются расчеты потенциальных кривых молекул H_2 и D_2 , начатые в серии работ Колоса и Вольниевича [77]; последние результаты см. в [72, 73, 76, 78]. В этих расчетах использовалась модифицированная функция Джеймса — Кулиджа, переходящая при $R \rightarrow \infty$ в функцию Гайтлера — Лондона. В эллиптических координатах вариационная функция Колоса — Вольниевича имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Phi(r_1, r_2) &= \sum_n c_n [\varphi_n(r_1, r_2) + \varphi_n(r_2, r_1)], \\ \varphi_n(r_1, r_2) &= \frac{1}{4\pi} e^{-\alpha\bar{\xi}_1 - \bar{\alpha}\bar{\xi}_2} [e^{\beta\eta_1 + \bar{\beta}\eta_2} + \\ &+ (-1)^{s_n + \bar{s}_n + 1} e^{-\beta\eta_1 - \bar{\beta}\eta_2}] \xi_1^{t_n} \bar{\xi}_2^{\bar{t}_n} \eta_1^{s_n} \eta_2^{\bar{s}_n} \rho^{\mu_n}; \end{aligned} \quad (2.2)$$

ξ и η — эллиптические координаты, $\rho = r_{12}/R$; $s_n, \bar{s}_n, t_n, \bar{t}_n, \mu_n$ — целые числа; $\alpha, \bar{\alpha}, \beta, \bar{\beta}, c_n$ — вариационные параметры.

Расчет производился с 60 — 100-членными вариационными функциями. Для термина ${}^3\Sigma_u$ при $R = 7,85a_0$ получен ван-дер-ваальсов минимум с глубиной $4,3 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 5 \cdot 10^{-4}$ эВ). Для H_2 энер-

Т а б л и ц а III.6. Сравнение результатов вариационного расчета энергии диссоциации и потенциала ионизации молекул H_2 и D_2 [78] с экспериментом [79] ($\text{в}^\circ\text{см}^{-1}$)

	Энергия диссоциации		Потенциал ионизации	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
H_2	36 118,0	36 118,6 ± 0,5	124 417,3	124 417 ± 0,4
D_2	36 748,2	36 748,9 ± 0,4	124 745,2	124 745 ± 0,6

гия нулевых колебаний больше этого значения, однако для D_2 уже меньше. Для ${}^1\Pi_u$ -терма найден более глубокий ван-дер-ваальсов минимум $\sim 105,5 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$ эВ) при $R = 9a_0$.

В табл. III.6 приведены результаты расчетов энергии диссоциации и потенциала ионизации основного терма ${}^1\Sigma_g^+$ молекул H_2 и D_2 . Результаты, приведенные в таблице, впечатляющие. Расчет дал полное согласие с экспериментом в пределах экспериментальной точности. Возможные расхождения при увеличении точности эксперимента составляют десятые доли см^{-1} . При увеличении расстояния между ядрами результаты уже не будут столь точны.

Расчеты, подобные вышеприведенным, выполнимы только для простейших двухэлектронных систем. Для более сложных систем широко применяются различные приближенные методы расчета, развитые для исследования электронных оболочек молекул. Наибольшее распространение среди них получил метод самосогласованного поля.

2.2. Расчеты в приближении метода самосогласованного поля. Краткая характеристика основных положений метода Хартри — Фока приведена в § 2 Приложения II. Здесь мы остановимся на особенностях применения алгебраического приближения метода, обозначаемого сокращенно как ССП МО ЛКАО, к расчету межмолекулярных взаимодействий и результатах вычисления потенциальных поверхностей этим методом.

Начиная с пионерских работ Клементи [80] и Морокумы-Педерсена [81], было опубликовано большое число расчетов потенциальных поверхностей методом ССП МО ЛКАО, в которых учитывались все электроны системы и использовался достаточно широкий базисный набор. Для систем с числом электронов $N \gtrsim 30$ рассчитаны карты полных потенциальных поверхностей с точностью, удовлетворяющей потребностям химии (несколько ккал/моль) [82]. Детальный обзор работ по 1974 г. по расчету потенциальных поверхностей дан Бадером и Гапги [83]; см. также недавно опубликованную книгу Хобзы и Заградника [84]. Подробный анализ расчетов ион-молекулярных комплексов с водородной связью содержится в обзорах Шустера с сотрудниками [85—87].

Поскольку решение уравнений Хартри — Фока в случае молекулярных систем основывается на применении алгебраической процедуры Рутана, точность решения существенно зависит от используемого базиса. Расчеты методом ССП МО ЛКАО потенциальной поверхности в окрестности равновесной конфигурации показали, что хорошие результаты требуют использования достаточно длинного базиса, приближающего расчет к хартри-фоковскому пределу. Базис должен включать поляризационные функции с большим угловым моментом, в частности d -функции. Так, расчет реакции $\text{F} + \text{CH}_3\text{F}$ без привлечения d -функций предсказал промежуточный комплекс с энергией 13 кДж/моль над энергией реагентов, включение d -функций дало энергию активации 29 кДж/моль [88, 89]. Высота инверсионного барьера в NH_3 при включении d -функ-

ций повысилась с 5,0 до 21,3 кДж/моль [90], что значительно приблизило ее к экспериментальному значению.

В то же время, наряду с улучшением расчетных значений энергетических барьеров при увеличении базиса, часто имеет место ухудшение предсказаний по геометрии комплексов в связи с неточностью хартри-фоковского приближения. Поэтому расчет с малым базисом может давать лучшие результаты по геометрии. В качестве примера можно указать на расчет Пульмана и Порта [91], предсказавших на минимальном базисе правильную стабильную конформацию молекулы ацетилхолина.

Все эти обстоятельства играют роль и в области, далекой от равновесной. В то же время в расчетах энергии межмолекулярного взаимодействия методом ССП МО ЛКАО проявляется и дополнительная специфика. Прежде всего, она связана с учетом при расчетах методом ССП дисперсионной энергии [92], поскольку последняя обусловлена взаимной корреляцией в движении электронов взаимодействующих молекул. В связи с учетом дисперсионной энергии определяющими членами в энергии ССП на больших расстояниях являются мультиполь-мультипольные электростатические взаимодействия. Использование малого базиса приводит к некорректному описанию мультипольных моментов молекул, что, естественно, отражается на величине энергии их взаимодействия.

Другой важной особенностью расчетов методом ССП МО ЛКАО ван-дер-ваальсовых комплексов является искусственное понижение энергии комплекса в связи с использованием при его расчете более широкого базиса (принадлежащего обоим молекулам), чем при расчетах изолированных молекул, получившее в литературе название *суперпозиционной ошибки*. Этот артефакт проявляется тем больше, чем меньше используемый базис. Общий подход, исключающий суперпозиционную ошибку, был разработан Бойсом и Бернарди (function counterpoise method) [93]. Применительно к схеме расчета в приближении ССП МО ЛКАО он был развит в работах [94—96], суть его заключается в следующем. Для каждого фиксированного R из полной энергии комплекса вычитаются энергии изолированных молекул, рассчитанные на том же базисе, что и энергия комплекса. На практике энергии фрагментов считаются по той же программе, что и комплексов, только заряды ядер остальных фрагментов полагаются равными нулю, а общее количество электронов уменьшается на соответствующее число.

Если в стандартной методике

$$E_{\text{Int}}^{\text{I}}(R) = E_{AB}(R) - [E_A(\infty) + E_B(\infty)], \quad (2.3)$$

где $E_A(\infty)$ означает, что рассчитывается энергия ССП изолированного мономера, то в усовершенствованной методике

$$E_{\text{Int}}^{\text{II}}(R) = E_{AB}(R) - [E_A(R) + E_B^s(R)], \quad (2.4)$$

базис включает зависимость от расстояния, так как в (2.4) используется базис димера для расчета всех величин в правой части. Величина суперпозиционной ошибки определяется как

$$\Delta E(R) = E_{\text{int}}^{\text{II}}(R) - E_{\text{int}}^{\text{I}}(R).$$

Наиболее наглядно эффект искусственной стабилизации комплекса за счет расширения базиса был продемонстрирован в работе [97], где был рассчитан комплекс $(\text{Ne})_2$ на малом базисе (рис. III.1). Расчет энергии мономера на расширенном базисе привел к исчезновению глубокого минимума и дал потенциальную

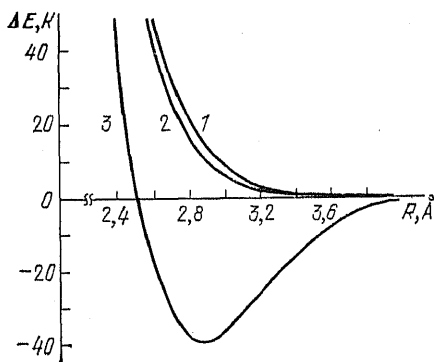


Рис. III.1. Значение $\Delta E = E_{\text{He}_2} - 2E_{\text{He}}$, полученное методом ССПМО ЛКАО.

1 — расчет на достаточно длинном базисе по стандартной методике [116]; 2 — расчет на коротком базисе с учетом расширения базиса при переходе от мономера к димеру [97]; 3 — расчет на коротком базисе по стандартной методике [97].

кривую, фактически совпадающую с расчетом, близким к хартри-фоковскому пределу. Чем полнее используемый базис, тем меньше величина суперпозиционной ошибки. В табл. III.7 приведены данные по димеру $(\text{H}_2\text{O})_2$. Энергия молекулы H_2O , получаемая с широким базисом (см. [98]), близка к хартри-фоковскому пределу, поэтому величина ошибки минимальна. Из табл. III.7 следует, что методика II, учитывающая суперпозиционную ошибку, менее чувствительна к выбору базиса (см., однако, [99]), где на примере расчета $(\text{Ne})_2$ показана существенная зависимость $H_{\text{int}}^{\text{II}}(R)$ от способа оптимизации базиса).

В целом можно констатировать, что расчеты методом

ССПМО ЛКАО при использовании достаточно длинного базиса, близкого к хартри-фоковскому пределу, хорошо передают геометрию комплекса и распределение электронной плотности, точность нахождения последней оценивается в 2—5% [81]. В то же время абсолютные значения энергий, даваемые в хартри-фоковском пределе, содержат так называемую корреляционную ошибку (см. § 2 Приложения II). Поскольку химиков интересуют не абсолютные, а относительные значения, важно знать, поведение энергии корреляции с расстоянием. Так, вблизи минимумов и максимумов потенциальной поверхности энергия корреляции примерно постоянна, что и позволяет получать правдоподобную геометрию и высоты

барьеров. Хартри-фоковская энергетическая поверхность параллельна в этих областях точной энергетической поверхности. На больших расстояниях между взаимодействующими объектами такое удачное поведение уже не имеет места. Обычно с увеличением

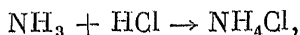
Таблица III.7. Влияние учета расширения базиса при переходе от мономера к димеру на величину энергии связи E_{int} в димере $(\text{H}_2\text{O})_2$ ($R_{0-0} = 3,00 \text{ \AA}$)

Величина базиса	$E(\text{H}_2\text{O})$, ат. ед.	$E_{\text{int}}(\text{H}_2\text{O})_2$, ккал/моль		$\Delta = E_{\text{int}}^{\text{II}} - E_{\text{int}}^{\text{I}}$
		I	II	
Минимальный [96]	-76,0520	-5,14	-4,33	0,81
Промежуточный [74]	-76,0576	-4,02	-3,87	0,15
Широкий [98]	-76,0660	-3,90	-3,9	<0,05

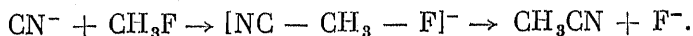
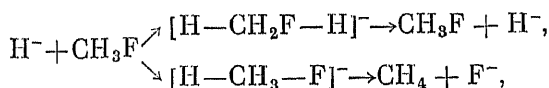
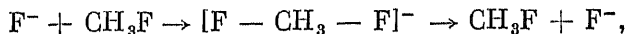
В методике I при нахождении E_{int} расчет производился по (2.3), в методике II — по (2.4), с учетом суперпозиционной ошибки.

расстояния между молекулами (атомами) относительная ошибка в энергии корреляции растет. В результате в ряде случаев неверно предсказываются продукты диссоциации, например, при распаде на продукты с неспаренными электронами (радикалы), как это имеет место в случае молекул LiH и N_2 [100] либо H_2 [101]. Так, в последнем случае однодетерминантное описание метода Хартри—Фока при бесконечном разведении ядер приводит к энергии, отвечающей смеси состояний H^+H^- и $2\text{H}(^2S)$ и превышающей энергию диссоциации на 3 эВ, что составляет ошибку $\sim 60\%$.

В то же время существует несколько обширных классов реакций, допускающих корректное описание в рамках приближения Хартри — Фока. Это прежде всего реакции, происходящие без изменения числа спаренных валентных электронов. Сюда относятся простейшие реакции образования ван-дер-ваальсовых димеров нейтральных молекул и инертных атомов, а также более сложные, как, например, первая из исследованных реакций такого типа [80]:

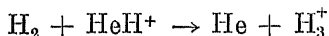


или реакции типов



Расчеты хартри-фоковских поверхностей для этих реакций подробно обсуждаются в обзоре [83].

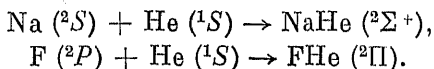
С целью проверки роли корреляции вдоль пути реакции



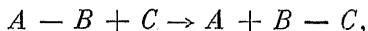
в работе [102] в пяти точках был проведен расчет в приближении ССП МО ЛКАО и с учетом до 80% энергии корреляции. Энергия корреляции во всех пяти вычисленных точках отличалась не более чем на 10 кДж/моль. Следовательно, вдоль минимального по энергии реакционного пути хартри-фоковская энергетическая поверхность оказалась в пределах 10 кДж/моль параллельной точной поверхности.

Параллельное поведение точной и хартри-фоковской поверхностей для вышерассмотренных систем с замкнутыми оболочками нарушается, если длина связи у одной из молекул сильно увеличивается без соответствующего изменения длин других связей либо имеет место существенное перераспределение зарядовой плотности одной из связей. Подобная ситуация была исследована в работе [103] для потенциальной поверхности четырехэлектронной системы LiH_2^+ .

Другой класс реакций, для которых расчет в приближении Хартри — Фока правильно предсказывает продукты диссоциации, составляют взаимодействия молекулы (атома) с замкнутыми электронными оболочками с молекулой (атомом), имеющей наполовину заполненную оболочку. Однако хартри-фоковские потенциальные кривые идут параллельно истинным лишь в случае реакций, идущих без разрыва старых связей и образования новых, например реакций



В случае реакций типа



например $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{HCl}$ [104] или $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ [105], применение приближения ССП МО ЛКАО приводит к большим ошибкам. Так, расчет реакции водорода с молекулой фтора в приближении ССП МО ЛКАО дает высоту реакционного барьера в седловой точке 51 кДж/моль, в то время как учет электронной корреляции дает 4,2 кДж/моль (экспериментальное значение энергии активации 5,0 кДж/моль).

В заключение этого пункта остановимся кратко на полуэмпирических методах расчета потенциальных поверхностей; подробнее см. в книге [86]. Известным ограничением при расчетах ab initio по методу ССП является большая затрата машинного време-

ни из-за необходимости вычисления сложных многоцентровых интегралов, количество которых растет как $v^4/8$ с увеличением длины базиса v . В связи с этим был предложен ряд полуэмпирических подходов, основанных на полном либо частичном пренебрежении обменными членами в уравнениях ССП и замене оставшихся интегралов параметрами. Для расчета потенциальных поверхностей широко применялись методы CNDO, INDO, в последние годы MINDO; описание этих методов можно найти в [106—108]. Анализ результатов [86, 109] показывает, что, в то время как ряд характеристик межмолекулярного взаимодействия хорошо описывается в рамках полуэмпирических схем, эффекты делокализации электронов и межмолекулярного отталкивания сильно переоцениваются. Более того, само появление отталкивания в схеме расчета с пренебрежением обменным взаимодействием, т. е. с пренебрежением отталкиванием, может быть связано только с компенсацией ошибок [86]. Вообще следует констатировать, что разбиение в рамках полуэмпирических методов энергии взаимодействия на отдельные вклады не имеет физического смысла, так как зависит от характера приближения и количества параметров. В среднем стабильность комплексов при полуэмпирических расчетах завышается. При этом расчет может приводить и к качественно неверным результатам, например к неверной геометрии комплекса, как это имеет место в случае расчета димера этилена методом CNDO [110] (см. ниже рис. III.3).

2.3. Учет электронной корреляции. Расчеты *ab initio* в приближении Хартри — Фока (ССП МО ЛКАО) при достаточно длинном базисе удовлетворительно предсказывают геометрию комплекса и распределение электронной плотности, но получаемая энергетическая поверхность вследствие неучета энергии корреляции может, исключая ряд рассмотренных в предыдущем пункте случаев, значительно отличаться от реальной. Корреляционная энергия возрастает при образовании новых электронных пар либо при большем сближении электронов; часто неверно предсказываются продукты диссоциации.

Для учета электронной корреляции в энергии многоэлектронных систем наибольшее применение получил метод наложения конфигураций (см. § 2 Приложения II) в его прямом вариационном варианте либо в самосогласованном (метод МК ССП). Электронную корреляцию можно подразделить на межмолекулярную (учет последней приводит к дисперсионным силам) и внутримолекулярную, приводящую к уменьшению дипольного момента молекулы и увеличению поляризуемости [111]. Следует иметь в виду, что возбужденные конфигурации, дающие наибольший вклад в дисперсионную энергию, и возбужденные конфигурации, определяющие внутримолекулярную корреляцию, как правило, разные. Последнее тем более имеет место при асимптотическом разведении продуктов,

Так, для правильного описания диссоциации H_2O (1A_1) на $\text{O}({}^1D)$ и H_2 (${}^1\Sigma_g^+$) к хартри-фоковскому детерминанту необходимо добавить всего две возбужденных конфигурации. Вклад этих конфигураций в основное состояние в области равновесных состояний пренебрежимо мал и становится определяющим лишь при больших расстояниях между O и H_2 .

Поскольку конфигурационное разложение является сходящимся, расчет тем точнее, чем больше число учитываемых конфигураций, к тому же конфигурационный ряд на хартри-фоковских орбиталях сходится очень медленно. Современные вычислительные машины позволяют проводить расчеты с учетом громадного количества конфигураций. В качестве примера приведем расчет димера воды Дирксена с соавторами [96], в котором использовалась вариационная функция, содержащая 56 268 однократно и двухкратно возбужденных конфигураций. Согласно полученным результатам, абсолютное значение энергии корреляции, как и следовало ожидать, падает с увеличением расстояния между молекулами. В точке минимума потенциальной кривой корреляционная поправка к энергии связи составляет 1,03 ккал/моль, или $\sim 16\%$ от полной энергии связи димера. Помимо значительного увеличения энергии связи, учет электронной корреляции приводит к небольшому уменьшению равновесного расстояния: от $R_{\text{O-O}} = 3,00 \text{ \AA}$ при расчете по методу ССП МО ЛКАО до $R_{\text{O-O}} = 2,919 \text{ \AA}$ при учете конфигурационного взаимодействия.

Однако столь полный учет конфигурационного взаимодействия на заданном конечном базисе неэкономичен, так как требует больших затрат машинного времени. Существенное ускорение сходимости конфигурационного ряда достигается за счет построения конфигураций на натуральных орбиталях, как называют орбитали, диагонализующие матрицу плотности первого порядка [113]. Эффективность использования натуральных орбиталей в методе наложения конфигураций была наглядно продемонстрирована на примере расчета H_2 [112]. Однако для системы с числом электронов $N \gg 2$ прямое нахождение натуральных орбиталей становится неэффективным, так как для этого надо диагонализировать матрицу плотности первого порядка, построенную на «точных» функциях, т. е. фактически провести полный учет конфигурационного взаимодействия.

Бендером и Дэвидсоном [114] был разработан итерационный метод нахождения натуральных орбиталей. В этом методе выбирается некоторый начальный набор конфигураций и решается вариационная задача. Последующая диагонализация матрицы плотности дает исходный набор натуральных орбиталей. Анализ чисел заполнения позволяет отобрать наиболее важные конфигурации, затем добавляются новые конфигурации и опять диагонализуются матрица плотности. Процесс повторяется до тех пор,

пока дальнейшее добавление конфигураций оставляет натуральные орбитали неизменными. Свой метод Бендер и Дэвидсон апробировали на молекуле LiH [114]. Исходный набор включал 50 конфигураций. Далее после диагонализации матрицы плотности были отобраны важнейшие, к ним добавлены новые конфигурации и процедура повторена. Четыре итерационных цикла позволили построить волновую функцию, являющуюся суперпозицией 45 важнейших конфигураций и дающую $\sim 87\%$ энергии корреляции. Интересно сопоставить с этими данными более поздний расчет LiH на этом же базисе [115]. Учет всех 938 одно- и двухкратно возбужденных конфигураций привел к энергии, отличающейся от энергии, даваемой 45-конфигурационной волновой функцией, всего на 0,0002 ат. ед.

Значительное улучшение сходимости конфигурационного ряда достигается также в методе МК ССП (см. § 2 Приложения II). Хотя одновременное варьирование орбиталей и коэффициентов перед конфигурациями существенно усложняет процедуру самосогласования, хорошие результаты, получаемые при сравнительно небольшом числе учитываемых конфигураций, служат достаточным вознаграждением. В работах Вала с соавторами [117—120] были получены потенциальные кривые в области ван-дерваальсова минимума для комплексов (He)₂, (Ne)₂, ArH. В расчете использовалась процедура локализации молекулярных орбиталей, что позволяет выбирать возбужденные конфигурации, отвечающие дисперсионному возбуждению, т. е. переходом на незанятые орбитали электронов каждого атома. При расчете (He)₂ [117] для получения хорошего совпадения с экспериментальными данными понадобилось всего 5 конфигураций: хартри-фоковская конфигурация и четыре дисперсионных. В расчете ArH [119] были взяты две конфигурации с переносом заряда и девять дисперсионных. Параметры потенциальных кривых приведены в табл. III.8, они хорошо согласуются с оценками по другим методам.

Таблица III.8. Параметры потенциальных кривых для ряда систем, найденные методом МК ССП

Система	Глубина ямы, R	R_{\min}, a_0
He—He [118]	10,79	5,60
Ne—Ne [120]	39,20	5,82
Ar—H [119]	48,22	6,75

На больших расстояниях разность

$$\Delta E = E(\text{МК ССП}) - E(\text{СП}), \quad (2.5)$$

представляющая дисперсионную энергию, может быть разложена в мультипольный ряд. Последнее позволяет определить значения дисперсионных постоянных в очень хорошем согласии с независимыми оценками. В табл. III.9 приведены значения констант

Таблица III.9. Сравнение значений C_6 и C_8 для системы AgH, полученных методом МК ССП и другими методами (в ат. ед.)

	Значения, полученные методом МК ССП [119]	Значения, полученные другими методами
C_6	20,5	20 [121]; 19,9 [122]; 20,5 [123]
C_8	443,9	406,4 [123]

C_6 и C_8 для AgH, полученные при представлении разности (2.5) как $-C_6/R^6 - C_8/R^8$ в двух точках $R = 7,75$ и $9,0 a_0$. Согласие достаточно хорошее.

Колосом [75] был предложен упрощенный подход к учету электронной корреляции при межмолекулярном взаимодействии. Он предложил представить энергию взаимодействия как сумму двух членов:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{int}}(\text{ССП}) + E_{\text{disp}},$$

причем E_{disp} вычислять как сумму взаимодействия связей, находимых по формуле Лондона. Поляризуемость связи является анизотропной величиной; в выражение для дисперсионной энергии входит поперечная поляризуемость α^\perp и разность продольной и поперечной поляризуемостей $\delta = \alpha^\parallel - \alpha^\perp$, в качестве последних рекомендуется брать экспериментальные значения. Для входящих в формулу Лондона энергий возбуждения рекомендуется брать удвоенные значения потенциалов ионизации. Расчет дисперсионной энергии в комплексе $(\text{H}_2\text{O})_2$ в приближении Лондона с $\alpha_{\text{OH}}^\perp = 3,91$ ат. ед., $\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,653$ ат. ед. ($\sim 17,7$ эВ) дал примерно 50% от значения E_{disp} , найденного в расчете Ежжорского и Хэммерта [74].

Энергия взаимодействия $E_{\text{int}}(\text{ССП})$ считается на минимальном базисе в связи с тем, что минимальный базис дает лучшее распределение электронной плотности, чем базисы среднего размера, в то же время очень существен выигрыш времени. Ошибка, происходящая за счет узости базиса, частично устраняется расчетом энергии мономеров на базисе димера по методике (2.4). Оставшееся завышение энергии стабилизации димера компенсируется занижением дисперсионной энергии приближением Лондона. Такая компенсация ошибок позволяет, как отмечает Колос [75], получать разумные результаты.

2.4. Применение метода валентных связей к расчету межмолекулярных взаимодействий. Описанные в пункте 2.3 методы, учитывающие электронную корреляцию, исходят из суперпозиции возбужденных электронных конфигураций всего комплекса, что и отвечает учету электронной корреляции в рамках метода молекулярных орбиталей. При бесконечном разведении молекул возбужденное состояние комплекса переходит в определенные возбужденные состояния изолированных молекул. Поэтому более физично при расчете межмолекулярных взаимодействий исходить из электронных состояний изолированных молекул, как это, собственно, и делается в теории возмущений. Подобный вариационный метод расчета, являющийся обобщением известного в теории электронных оболочек молекул метода валентных связей на межмолекулярные взаимодействия, был развит автором и О. Б. Родимовой [124] и независимо Вормером и Авоирдом [110, 125].

В методике [124] все расчеты проводятся с координатными волновыми функциями, т. е. в рамках так называемой «квантовой химии без спина» [126—129]. Координатные волновые функции димера строятся из многоэлектронных координатных функций мономеров с помощью соответствующих операторов проектирования на подпространство с определенной перестановочной и точечной симметрией, матричные элементы вычисляются применением техники генеалогических коэффициентов. В методе работ [110, 125] функции валентных структур комплекса строятся также с помощью операторов проектирования, но не из симметризованных координатных функций мономеров, а из простых произведений молекулярных орбиталей мономеров. Матрица гамильтониана представляется в виде, удобном для алгоритмизации и последующего расчета на ЭВМ.

Энергия взаимодействующей системы находится из решения секулярного уравнения и отвечает учету всех порядков теории возмущений на ограниченном числе состояний невзаимодействующей системы. В методе [110, 125] порядок секулярного уравнения равен числу учитываемых конфигураций димера. Индукционная энергия отвечает возбуждению одного из мономеров, дисперсионная энергия — одновременному возбуждению двух. В методе [124] порядок секулярного уравнения определяется количеством учитываемых возбужденных состояний мономеров. Каждое такое состояние представляет молекулярный мультиплет ${}^2S_{A+1}\Gamma^{(\alpha_A)}$, характеризующийся значением полного электронного спина мономера S_A и индексом неприводимого представления $\Gamma^{(\alpha_A)}$ точечной группы симметрии молекулы.

Вариационная функция строится в виде суперпозиции антисимметричных функций, отвечающих определенным молекуляр-

НЫМ СОСТОЯНИЯМ:

$$\psi = \sum_{S_A, \alpha_A} \sum_{S_B, \alpha_B} c(S_A \alpha_A; S_B \alpha_B) \psi({}^{2S_A+1}\Gamma(\alpha_A), {}^{2S_B+1}\Gamma(\alpha_B)). \quad (2.6)$$

Диагональный матричный элемент энергетической матрицы соответствует первому порядку теории возмущений. Энергия взаимодействия в первом порядке равна

$$E_{\text{int}}^{(1)} \equiv \langle {}^{2S_A+1}\Gamma(\alpha_A), {}^{2S_B+1}\Gamma(\alpha_B) | H | {}^{2S_A+1}\Gamma(\alpha_A), {}^{2S_B+1}\Gamma(\alpha_B) \rangle - \\ - E({}^{2S_A+1}\Gamma(\alpha_A)) - E({}^{2S_B+1}\Gamma(\alpha_B)). \quad (2.7)$$

Разность между полной энергией, получаемой в результате диагонализации секулярного уравнения, и энергией (2.7) даст после вычитания энергий изолированных молекул суммарный вклад второго и более высоких порядков теории возмущений. Пренебрежение в матричных элементах всеми членами с обменом дает энергию кулоновского взаимодействия, включающую все мультипольные взаимодействия и отвечающую учету всех порядков теории возмущений на ограниченном числе состояний. Обменная энергия находится как разность полной энергии взаимодействия и кулоновской.

Хорошая сходимость разложения (2.6) была продемонстрирована в работе [124] на примере расчета комплекса $\text{H}_2 - \text{H}_2$ с учетом всех возможных молекулярных состояний, которые могут быть построены на базисе из $1s$ -орбиталей. В табл. III.10 и III.11

Таблица III.10. Коэффициенты в разложении (2.6) волновой функции для нижнего синглетного состояния линейной конформации $\text{H}_2 - \text{H}_2$

R, a_0	${}^1\Sigma_g, {}^1\Sigma$	${}^3\Sigma_u, {}^3\Sigma_u$	${}^1\Sigma_g, {}^1\Sigma_u$	${}^1\Sigma_u, {}^1\Sigma_u$
2,83	-0,89	-0,2	0,014	-0,2
4,25	-0,99	-0,034	0,035	-0,03
5,92	-0,99	0,011	0,023	-0,029
7,42	-0,99	0,012	-0,058	-0,024

приведены результаты расчета для нижнего синглетного состояния линейной конформации $\text{H}_2 - \text{H}_2$. Как следует из табл. III.10, начиная с $R > 4a_0$, вклад основного состояния молекул H_2 в функцию (2.6) становится доминирующим. Может создаться обманчивое впечатление, что, начиная с $R \geq 4a_0$, учет вклада возбужденных состояний мономеров излишен. Это, конечно, не так. Прежде всего, именно возбужденные состояния ответственны за дисперсионную энергию. Что же касается их малого вклада, то это объясняется малой величиной самой энергии взаимодействия по сравнению с энергией изолированных мономеров. К тому же

учет в базисе только $1s$ -орбиталей приводит к занижению величины дисперсионной энергии.

Интересно отметить, что, хотя учитываемые нами взаимодействия являются чисто электростатическими, тем не менее они приводят к смешиванию молекулярных термов разной мультиплетности. Объясняется это тем, что важно значение полного спина состояния всего комплекса, а не составляющих его молекул. Из двух триплетных состояний мономеров всегда можно образовать синглетное состояние димера.

По мере удаления молекул H_2 друг от друга степень смешивания их состояний падает. Это наглядно видно по табл. III.11. Так, при $R = 7,42a_0$ учет пяти состояний димера дает точность

Таблица III.11. Значения полной энергии (в ат. ед.) нижнего синглетного состояния линейной конформации H_2-H_2 в зависимости от количества учитываемых членов в функции (2.6)

Порядок секулярного уравнения	R, a_0			
	2,83	4,25	5,92	7,42
Первый; состояние ${}^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_g$	-1,436286	-2,320681	-2,300240	-2,296152
Второй; состояния ${}^1\Sigma_g - {}^1\Sigma_g$ и ${}^3\Sigma_u - {}^3\Sigma_u$	-1,711046	-2,296757	-2,297528	-2,295926
Пятый	-2,061846	-2,300643	-2,297676	-2,295955
Десятый	-2,080244	-2,309873	-2,297681	-2,295955

в 10^{-6} ат. ед. ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ эВ), что составляет $\sim 10\%$ от энергии взаимодействия на этом расстоянии, составляющей $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ эВ.

Значительный методический интерес представляет проведенный в работе [110] расчет димера этилена. В качестве волновых функций изолированных молекул этилена брались функции метода ССП МО ЛКАО на гауссовском базисе. В расчете учитывались только одноэлектронные возбуждения мономеров. Всего было учтено около 600 конфигураций, учитывающих как индукционные, так и дисперсионные взаимодействия.

На рис. III.2 приведены рассчитанные потенциальные кривые для двух конформаций. В конформации *I* плоскости молекул параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости чертежа, в конформации *II* плоскости молекул перпендикулярны друг другу. Для сравнения вкладов от второго и высших приближений теории возмущений приведены также кривые, полученные в первом приближении согласно соотношению (2.7). Устойчивый димер отвечает *II* конформации и обусловлен в основном электростатическим взаимодействием первого порядка. Рассчитанная глубина минимума $\epsilon = 33,5 \cdot 10^{-5}$ ат. ед. при $R_0 = 9,4a_0$. Экспе-

риментальные значения, определенные по вязкости: по [130] $\varepsilon = 72,0 \cdot 10^{-5}$ ат. ед., по [131]: $\varepsilon = 65,0 \cdot 10^{-5}$ ат. ед. Расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями ε объясняется, с одной стороны, недостаточной прецизионностью расчета, с другой стороны, неточностью экспериментального нахождения ε . Так, в работе [130] подчеркивается большая чувствительность величины ε к условиям ее определения по вязкости.

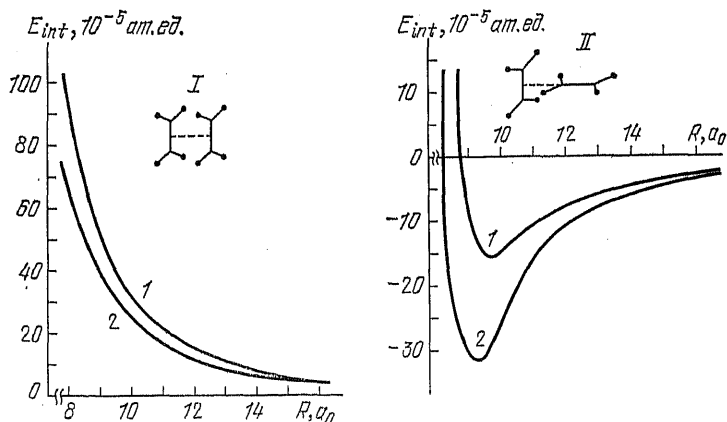


Рис. III.2. Потенциальные кривые взаимодействия двух молекул этилена [410].

1 — расчет в первом порядке теории возмущений по формуле (2.4); 2 — расчет методом валентных схем.

К тому же экспериментальные данные обрабатывались с помощью изотропного потенциала (6—12) Леннарда-Джонса, весьма далекого от реального для рассматриваемого димера.

Хотя молекула этилена и не имеет дипольного момента в основном состоянии, прямое электростатическое взаимодействие превышает вклад поляризационных сил. В работе [410] проведено также мультипольное разложение в матричных элементах и найдены вклады отдельных членов. Результаты сведены в табл. III.12. Они указывают на необходимость учета на расстояниях $R \leq 15a_0$ таких, казалось бы, экзотических членов, как гексадекупольные (в данном случае это связано с тем, что для этилена обращаются в нуль как дипольный, так и октупольный моменты ¹⁾). При $R < 6a_0$ расходимость мультипольного ряда

¹⁾ Подробное исследование влияния выбора различных базисных наборов на результат расчета методом ССП МО ЛКАО мультипольных моментов этилена и на результат расчета дальнедействующей части потенциальной кривой в первом и втором порядках теории возмущений содержится в последующей работе [132].

Таблица III.12. Вклады в энергию взаимодействия (в 10^{-5} ат. ед.) двух молекул этилена в первом порядке теории возмущений [110]

R, a_0	I конформации			
	$E_{qq}^{(1)}$	$E_{q, \text{hex}}^{(1)}$	$E_{\text{hex}, \text{hex}}^{(1)}$	$E_{\text{ex}}^{(1)}$
4	4407,69	-10342,75	11843,05	12166,60
5	1444,31	-2162,74	1589,55	3374,69
6	580,44	-603,57	308,06	767,64
7	268,55	-205,17	76,93	145,24
8	137,74	-80,57	23,12	22,34
10	45,13	-16,89	3,10	1,33
11	28,03	-8,67	1,32	—
13	12,16	-2,69	0,29	0,16
16	4,30	-0,63	0,05	0,02
R, a_0	II конформации			
	$E_{qq}^{(1)}$	$E_{q, \text{hex}}^{(1)}$	$E_{\text{hex}, \text{hex}}^{(1)}$	$E_{\text{ex}}^{(1)}$
4	-2604,47	6198,12	-5030,01	—
5	-853,43	1299,84	-675,12	—
6	-342,97	362,76	-130,84	4918,51
7	-158,68	123,31	-32,68	932,27
8	-81,39	48,42	-9,82	147,50
10	-26,67	10,15	-1,32	2,40
11	-12,56	5,21	-0,56	1,79
13	-7,18	1,62	-0,12	0,15
16	-2,54	0,38	-0,02	0,04

проявляется уже начиная со второго члена. Вклад обменных сил важен вплоть до $R \approx 10a_0$. Все эти выводы необходимо иметь в виду при проведении практических расчетов многоэлектронных систем.

На рис. III.3 приведены результаты проведенного в [110] расчета димера этилена полуэмпирическим методом CNDO. Как уже отмечалось в конце пункта 2.1, метод CNDO привел к результатам, качественно противоположным результатам, полученным *ab initio*: устойчивой получилась конформация I. Это указывает на необходимость большой осторожности при применении полуэмпирических методов, апробированных для молекул, к задачам межмолекулярного взаимодействия.

2.5. Методы, применяющиеся для расчета больших систем: методы молекулярных фрагментов и PCIO. Методы расчета взаимодействия больших молекул на далеких расстояниях, в области отсутствия электронного перекрывания, подробно изложены в § 3 гл. II. На близких расстояниях для расчета межмолекулярных

взаимодействий применяются вариационные методы, т. е. те же методы, что и для расчета электронных оболочек молекул. Поскольку полуэмпирические методы, хорошо показавшие себя в расчетах равновесных конформаций, при применении к межмолекулярным задачам могут приводить к качественно неверным выводам (рис. III.3), для расчета взаимодействия больших молекул также следует рекомендовать методы расчета *ab initio*. Как

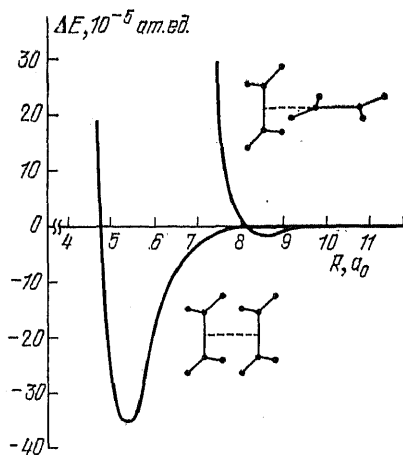


Рис. III.3. Результаты расчета димера этилена полуэмпирическим методом CNDO [110].

мы видели из предыдущих пунктов, наиболее хорошо себя зарекомендовали метод ССП МО ЛКАО и метод наложения конфигураций, или метод конфигурационного взаимодействия, позволяющий учесть электронную корреляцию. Мы остановимся на двух модификациях этих методов, развитых применительно к расчету больших систем: методе молекулярных фрагментов (МФ) и методе PCILO (perturbation configuration interaction using localized orbitals). Успешное применение этих методов в расчетах больших молекул, представляющих биологический и фармакологический интерес (см. обзоры Б. Пульман и Христофферсе-

на в [133]), позволяет ожидать хороших результатов и при расчетах квазимолекул и ван-дер-ваальсовых комплексов.

Главной трудностью при применении метода ССП МО ЛКАО к большим системам является необходимость использования для получения хороших результатов длинного базиса с числом базисных функций $v \gg N$ и в связи с этим вычисление большого числа многоцентровых молекулярных интегралов, число которых $\sim v^4/8$. Для выхода из этого затруднения в рамках подхода *ab initio* Христофферсен с сотрудниками разработали метод молекулярных фрагментов (МФ) [134—136]. С целью уменьшения общего количества базисных функций авторы метода МФ поставили задачу нахождения очень гибких базисных функций, максимально учитывающих влияние химического окружения.

Молекула разбивается на отдельные структурные единицы, называемые фрагментами. Волновая функция фрагмента выбирается в виде детерминанта из двукратно заполненных неортогональных орбиталей, в качестве которых берутся обычно плавающие сферические гауссовы орбитали FSGO (floating spherical

Gaussian orbitals) (см. (3.30) гл. II). Центры локализации орбиталей R_s являются варьируемыми параметрами, так же как и показатели α_s . Для π -орбиталей берется нормированная линейная комбинация

$$\phi_\pi = [2(1 - s_{ab})]^{-1/2} [G_a(r, \alpha_a) - G_b(r, \alpha_b)], \quad (2.8)$$

где в качестве G_a и G_b взяты FSGO, расположенные симметрично выше и ниже центрального атома по линии, перпендикулярной плоскости атомов, s_{ab} — интеграл перекрывания $\langle G_a | G_b \rangle$. Далее параметры гауссовых орбиталей фрагмента оптимизируются из условия минимума энергии фрагмента. Эти оптимизированные гауссовы орбитали используются для нахождения МО всей молекулы методом ССН МО ЛКАО:

$$\varphi_m = \sum_{k=1}^p \sum_{q=1}^{v_k} c_{qm}^k \phi_q^k, \quad (2.9)$$

индекс q нумерует орбитали, k — фрагменты. Подчеркнем, что в линейную комбинацию (2.9) входят не атомные орбитали, а оптимизированные гауссовы орбитали, центрированные на связях либо в других точках молекулы. В результате количество базисных функций в (2.9) удастся сделать меньшим числа электронов молекулы при сохранении достаточно хороших результатов расчета. Изменения в электронном и геометрическом строении фрагмента, происходящие при образовании большой молекулы, отражаются в варьируемых коэффициентах c_{qm}^k при проведении процедуры самосогласования.

В табл. III.13 приведены примеры молекулярных фрагментов и количество гауссовых орбиталей, их описывающих. В фрагментах, не содержащих π -орбитали, количество гауссовых орбиталей

Таблица III.13. Молекулярные фрагменты и количество описывающих их FSGO, использованные в [436]

Молекулярный фрагмент	Химические соединения, включающие фрагмент	Количество FSGO	Количество независимых нелинейных параметров
CH ₄ (тетраэдрический)	насыщенные углеводороды	5	3
CH ₂ (плоский)	ненасыщенные углеводороды	6 ¹⁾	5
NH ₃ (тетраэдрический)	амины	5	6
NH ₂ (плоский)	амиды, пиррол	6 ¹⁾	5
NH ₂ (плоский)	пиридин	6	8
NH ₄ ⁺ (тетраэдрический)	ионы аммония	5	3
H ₂ O (sp ³)	эфирь, алкогولى	5	7
H ₂ O (sp ²)	кислоты, сложные эфирь	6 ¹⁾	8
OH (sp)	карбоксильные группы	7 ¹⁾	10

¹⁾ Эти фрагменты содержат π -орбитали (2.8).

в два раза меньше количества электронов. Такое существенное уменьшение числа базисных функций позволило применить метод МФ к расчету очень больших молекул, содержащих более трехсот электронов [137, 138]. Так, для расчета методом МФ этилхлорофиллида-*a*, содержащего 340 электронов, потребовалось 277 FSGO, этот базис при самосогласованном расчете был контрактирован до 241 базисной функции. В результате вся процедура расчета на ЭВМ IBM 370/195 (~15 млн. операций в секунду) заняла 3 часа: 1 час — на вычисление интегралов, 2 часа — на итерационную процедуру самосогласования [138]. Помимо расчета энергии и распределения электронной плотности, в работах [137, 138] был также сосчитан молекулярный электростатический потенциал

$$\varphi(r) = \sum_a \frac{Z_a}{|r - R_a|} - \int \frac{\rho(r_i)}{|r - r_i|} dr_i. \quad (2.10)$$

На рис. III.4 приведены линии равного потенциала на расстоянии 3 Å от плоскости, проходящей через четыре атома азота молекулы этилхлорофиллида-*a*.

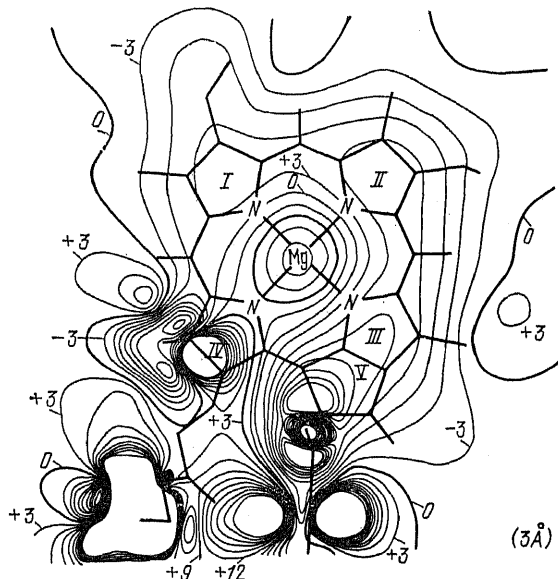


Рис. III.4. Карта линий равного потенциала, сосчитанных методом молекулярных фрагментов, для молекулы этилхлорофиллида-*a* в плоскостях, проходящих на расстоянии 3 Å параллельно плоскости, содержащей 4 ядра азота [138].

Линии даны в ккал/моль с шагом 3 ккал/моль.

Метод PCILO [139—141] отличаются две особенности. Во-первых, задача учета конфигурационного взаимодействия решается в рамках метода теории возмущений Релея — Шредингера. Во-вторых, в качестве молекулярных орбиталей используются орбитали, локализованные на связях. Причем в качестве локализованных орбиталей выбираются не линейные комбинации орбиталей ССП МО ЛКАО, а произвольные связывающие и антисвязывающие орбитали, строящиеся, например, из гибридных атомных орбиталей. Так, для связи С—С в углеводородах выбираются связывающая и антисвязывающая комбинации из гибридных sp^2 -орбиталей:

$$\begin{aligned}\varphi_i &= \gamma\phi_a(sp^2) + \delta\phi_b(sp^2), \\ \varphi_{i^*} &= -\delta\phi_a(sp^2) + \gamma\phi_b(sp^2).\end{aligned}\quad (2.11)$$

Соответствующие гибридные орбитали строятся из атомных слейтеровских орбиталей при условии максимального перекрытия на связи и ортогональности между связями по процедуре Дель Рэ [142]. Оставшимся перекрытием $\langle\phi_a(sp^2) | \phi_b(sp^2)\rangle \approx 0,2$ пренебрегают, поэтому из условия нормированности орбиталей (2.11) следует условие на коэффициенты $\gamma^2 + \delta^2 = 1$.

В качестве волновой функции нулевого порядка выбирается детерминант из двукратно заполненных связывающих орбиталей:

$$\psi^{(0)} \equiv \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \det |\psi_{1\alpha}\psi_{1\beta} \dots \psi_{i\alpha}\psi_{i\beta} \dots \psi_{n\alpha}\psi_{n\beta}|. \quad (2.12)$$

Далее учитываются однократно возбужденные конфигурации $K_i^{j^*}$, отвечающие переходу электрона с i -й связывающей орбитали на j^* -ю антисвязывающую, и двукратно возбужденные конфигурации $K_{ik}^{j^*l^*}$, отвечающие переходу двух электронов на антисвязывающие орбитали:

$$\begin{aligned}\psi(K_i^{j^*}) &= \frac{1}{\sqrt{2n!}} \det |\psi_{1\alpha}\psi_{1\beta} \dots \psi_{j^*\alpha}\psi_{i\beta} \dots \psi_{n\alpha}\psi_{n\beta}|, \\ \psi(K_{ik}^{j^*l^*}) &= \frac{1}{\sqrt{2n!}} \det |\psi_{1\alpha}\psi_{1\beta} \dots \psi_{j^*\alpha}\psi_{i\beta} \dots \psi_{l^*\alpha}\psi_{k\beta} \dots \psi_{n\alpha}\psi_{n\beta}|.\end{aligned}\quad (2.13)$$

В связи с предполагаемой ортогональностью орбиталей и вхождением в гамильтониан только одно- и двухэлектронных операторов, состояния с возбуждениями, большими двукратных, не будут примешиваться к основному состоянию.

Фактически метод PCILO не относится к вариационным методам, так как решение задачи учета конфигурационного взаимодействия находится не путем непосредственного решения секулярного уравнения, а методами теории возмущений. Соответствующие выражения даются стандартными формулами. С точностью до

первого порядка теории возмущений для волновой функции и второго порядка для энергии имеем

$$\psi = \psi_0 + \sum_{i, j^*} \frac{\langle \psi_0 | H | \psi(K_i^{j^*}) \rangle}{E_0 - E(K_i^{j^*})} \psi(K_i^{j^*}) + \sum_{i, k} \sum_{j^*, l^*} \frac{\langle \psi_0 | H | \psi(K_{ik}^{j^*l^*}) \rangle}{E_0 - E(K_{ik}^{j^*l^*})} \psi(K_{ik}^{j^*l^*}), \quad (2.14)$$

$$E = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + \sum_{i, j^*} \frac{|\langle \psi_0 | H | \psi(K_i^{j^*}) \rangle|^2}{E_0 - E(K_i^{j^*})} + \sum_{i, k} \sum_{j^*, l^*} \frac{|\langle \psi_0 | H | \psi(K_{ik}^{j^*l^*}) \rangle|^2}{E_0 - E(K_{ik}^{j^*l^*})}. \quad (2.15)$$

Разбиение гамильтониана на невозмущенную часть и возмущение производится не в операторной форме, а в матричной в духе подхода Эпштейна — Несбета, а именно: за гамильтониан нулевого приближения принимается диагональная часть энергетической матрицы, недиагональные элементы считаются возмущением. Выгода использования локализованных орбиталей проявляется в возможности пренебрежения многоцентровыми интегралами при увеличении расстояния между взаимодействующими связями и в результате в применении последовательных приближений по величине молекулярных интегралов.

Как показывают конкретные расчеты, необходимо учитывать также члены третьего порядка теории возмущений, так как даваемый ими положительный вклад способствует приближению энергии к точному значению. Существующие программы позволяют учесть три порядка теории возмущений для больших систем. Анализ результатов расчетов конформаций биологических молекул методом PCILO и сравнение их с расчетами другими методами дан В. Пульман в [133], гл. IV. В этих расчетах использовалась полуэмпирическая версия PCILO — CNDO. Ее особенности и расчетные возможности подробно обсуждаются Мальро в [108], гл. III. В случае межмолекулярных взаимодействий полуэмпирический метод PCILO — CNDO следует применять с известной осторожностью по тем же причинам, что и метод CNDO (см. обсуждение в конце пункта 2.4). Применению метода PCILO к расчету межмолекулярных комплексов посвящены работы Лохмана с соавторами [143].

§ 3. Статистический метод

3.1. Связь между полной энергией и электронной плотностью. Численные расчеты по методу Хартри — Фока достаточно сложны, особенно для систем из тяжелых многоэлектронных атомов. Между тем как раз для тяжелых атомов был развит другой при-

ближенный метод расчета, так называемый статистический метод, или метод Томаса—Ферми, основанный на модели квазиклассического электронного газа. Полная энергия атома в статистическом методе записывается в виде функционала от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ (единицы атомные) [144, 145]:

$$E(\rho) = \kappa_k \int \rho^{3/2}(\mathbf{r}) dV - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} dV + \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dV dV' + \kappa_a \int \rho^{1/2}(\mathbf{r}) dV. \quad (3.1)$$

Первый член в (3.1) представляет собой кинетическую энергию электронного газа, второй и третий — потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядром и друг с другом соответственно, четвертый — обменную энергию.

Постоянная κ_k в кинетической энергии находится в приближении вырожденного электронного газа при абсолютном нуле и равна

$$\kappa_k = 3/10 (3\pi^2)^{2/3}. \quad (3.2)$$

Обменный член был введен в статистическую теорию атома Дираком, поэтому статистический метод с учетом обмена называют методом Томаса — Ферми — Дирака. Константа κ_a в этом методе равна

$$\kappa_a = 3/4 (3/\pi)^{1/2}. \quad (3.3)$$

Если энергию (3.1) подставить в вариационный принцип

$$\delta \left\{ E(\rho) - \varepsilon \int \rho(\mathbf{r}) dV \right\} = 0, \quad (3.4)$$

где ε — множитель Лагранжа, то при пренебрежении обменной энергией из вариационного принципа следует уравнение Томаса — Ферми, при взятии полного выражения для энергии (3.1) из (3.4) следует уравнение Томаса — Ферми — Дирака.

Весьма полезным в расчетном отношении оказалось рассмотрение обменной энергии метода Хартри — Фока в приближении статистического метода. Обменный член в уравнении Хартри — Фока (см. (П.2.18)) относится к классу нелокальных потенциалов: мы не можем задать потенциал в определенной точке пространства, так как искомая функция входит под интеграл. Именно это и отличает уравнение Хартри — Фока от обычного одноэлектронного уравнения Шредингера. Слейтер [146] предложил аппроксимировать обменный член локальным потенциалом, вид которого в приближении свободного электронного газа оказался равным

$$V_{XS} = -6 (3\rho/4\pi)^{1/3}. \quad (3.5)$$

Гашпаром [147], а затем Коном и Шэмом [148] были приведены доводы в пользу коррекции потенциала (3.5) на фактор $2/3$.

В дальнейшем стали употреблять обменный потенциал

$$V_{X\alpha} = \alpha V_{XS}, \quad (3.6)$$

где параметр α рассматривается как подгоночный и находится обычно в пределах от 0,7 до 1. Одним из критериев выбора α является равенство энергий, получаемых в расчетах с нелокальным потенциалом Хартри — Фока и локальным потенциалом (3.6). Таким способом Шварц [149] нашел значения α для всех элементов первой половины таблицы Менделеева. Потенциал (3.6) лег в основу так называемого $X\alpha$ -метода самосогласованного поля, развитого Слейтером и Джонсоном [150, 151]. Подробное обсуждение локального обменного потенциала и $X\alpha$ -метода см. в книге Слейтера [152].

Вернемся к выражению для энергии атома (3.1). Если учесть, что в методе Томаса — Ферми величина электронной плотности $\rho \sim Z^2$ [153], то получим, что величина отношения обменной энергии к кинетической пропорциональна $\rho^{-1/3}$ ($\sim Z^{-2/3}$). Это означает, что обменный член в приближении статистического метода можно рассматривать как поправку к кинетической энергии порядка $Z^{-2/3}$. В таком случае необходимо принять во внимание другие поправочные члены этого же порядка. Такой поправочный член к кинетической энергии, появляющийся вследствие учета неоднородности потенциала, в котором движутся электроны, был введен впервые Вайцзекером [154]. Как показал Соколов [155] на примере расчета энергии иона Rb^+ , учет поправки Вайцзекера приводит к существенному завышению энергии по сравнению с экспериментальными значениями. Строгий квантовомеханический вывод поправочного члена к кинетической энергии был дан независимо в работах Компанейца и Павловского [156] и Киржнеца [157]. Найденное ими выражение имеет следующий вид:

$$\Delta E_k = \frac{1}{72} \int \frac{[\nabla \rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} dV. \quad (3.7)$$

Оно отличается от выражения Вайцзекера на фактор 1/9. Наличие этого фактора существенно уменьшает вклад от поправки (3.7). Как показывают сравнительные расчеты, для нахождения полной энергии атома достаточно брать функционал в форме (3.1).

3.2. Применение статистической модели к вычислению межмолекулярных потенциалов. Первые работы по применению статистического метода к вычислению энергии межатоминого взаимодействия были выполнены Ленцем [158] и Иенсенем [159] еще в 1932 г. Историю вопроса и исчерпывающий список литературы можно найти в обзоре Гомбаша [145].

В случае молекулярных систем в связи с отсутствием центральной симметрии решение уравнения Томаса — Ферми чрезвычайно усложняется. Центральным вопросом является удачная

аппроксимация полной электронной плотности системы $\rho(\mathbf{r})$. В условиях слабого перекрывания волновых функций взаимодействующих атомов в качестве известного Ansatz'a для $\rho_{AB}(\mathbf{r})$ принято брать простую суперпозицию электронных плотностей изолированных атомов:

$$\rho_{AB}(\mathbf{r}) = \rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r}). \quad (3.8)$$

Это приближение использовалось во всех работах по применению статистического метода к расчету энергии взаимодействия. Первоначально в качестве функций $\rho_A(\mathbf{r})$ и $\rho_B(\mathbf{r})$ в (3.8) брались плотности Томаса — Ферми. Для отталкивательной части потенциала межатомного взаимодействия подобный подход был использован в работах Фирсова [160]. Им были построены функционалы, дающие верхнюю и нижнюю границы энергии взаимодействия, разница между которыми составляла не более 5% в диапазоне $R \lesssim \lesssim 10^{-8}$ см. Это позволило Фирсову найти явный вид функции экранирования кулоновского потенциала, хорошо зарекомендовавшей себя в расчетах потенциала отталкивания на близких расстояниях (см. пункт 1.8 гл. V). Однако для больших значений R статистическая модель становится очень грубой.

Существенный шаг вперед был сделан Гайдаенко и Никулиным [161, 162] и несколько позднее Гордоном и Кимом [163, 164], предложившими использовать в качестве $\rho_A(\mathbf{r})$ и $\rho_B(\mathbf{r})$ в (3.8) хартри-фоковские электронные плотности. Для систем с замкнутой электронной оболочкой, описываемых хартри-фоковским детерминантом (см. (П.2.2)), электронная плотность равна

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{m=1}^{N/2} |\varphi_m(\mathbf{r})|^2, \quad (3.9)$$

где сумма берется по всем занятым орбиталам. Последовательный расчет статистическим методом с функциями электронной плотности, находимыми из решения уравнения Томаса — Ферми — Дирака, хотя и проще в вычислительном отношении метода Хартри-Фока, зато значительно уступает ему в точности. Вычисление энергии взаимодействующей системы статистическим методом, но с хартри-фоковскими электронными плотностями взаимодействующих партнеров позволяет существенно улучшить точность при сохранении простоты расчета. Уже первые расчеты показали плодотворность этого подхода. Несмотря на упрощенность модели — электронная плотность взаимодействующей системы строится как сумма невозмущенных электронных плотностей атомов, — отталкивательная часть потенциальной кривой воспроизводилась достаточно хорошо. Причины этого заключаются в том, что ошибка, вносимая аппроксимацией (3.8), противоположна по знаку и примерно равна по величине неточности функционала (3.1) [164].

Рассмотрим основные выражения статистического метода на примере взаимодействия двух атомов инертного газа в основном состоянии. Энергия взаимодействия, так же как и в вариационном методе, определяется как разность

$$E_{\text{int}} = E(AB) - E_A - E_B. \quad (3.10)$$

В [163] к энергии (3.1), находимой с хартри-фоковскими электронными плотностями, был добавлен член, учитывающий корреляцию в движении электронов. Энергия взаимодействия была представлена в виде суммы следующих парциальных компонент:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{Coul}} + E_{\text{ex}} + E_{\text{corr}}, \quad (3.11)$$

где слагаемые в правой части относятся соответственно к кинетической, кулоновской, обменной и корреляционной энергиям.

В соответствии с видом первого члена в (3.1) и принятой аппроксимацией полной электронной плотности (3.8) для E_{kin} находим следующее выражение:

$$E_{\text{kin}}(R) = \kappa_r \int \{[\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})]^{5/3} - \rho_A^{5/3}(\mathbf{r}) - \rho_B^{5/3}(\mathbf{r})\} dV. \quad (3.12)$$

Действуя аналогичным образом, для кулоновской компоненты в энергии взаимодействия (3.11) получаем

$$E_{\text{Coul}}(R) = \frac{Z_A Z_B}{R} + \iint \frac{\rho_A(\mathbf{r}_1) \rho_B(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 - Z_A \int \frac{\rho_B(\mathbf{r}_2)}{r_{2A}} dV_2 - Z_B \int \frac{\rho_A(\mathbf{r}_1)}{r_{1B}} dV_1. \quad (3.13)$$

Вычисление кулоновской энергии (3.13) является в статистическом методе наиболее трудоемким. Рассмотрим эту процедуру подробнее.

Если использовать условие нейтральности

$$\int \rho(\mathbf{r}) dV = Z, \quad (3.14)$$

то выражение для кулоновской компоненты энергии взаимодействия (3.13) может быть переписано в виде

$$E_{\text{Coul}} = \iint \rho_A(\mathbf{r}_1) \rho_B(\mathbf{r}_2) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right] dV_1 dV_2. \quad (3.13a)$$

Разложение кулоновского потенциала в (3.13) по мультипольным моментам было рассмотрено выше, в § 1 гл. II. Ход вычислений будет теперь иным, так как, в отличие от проведенных в гл. II преобразований, здесь не предполагается, что расстояние между ядрами R много больше эффективных размеров электронных облаков атомов A и B . Другое важное допущение заключается, как уже упоминалось выше в связи с аппроксимацией (3.8),

в том, что электронные плотности $\rho_A(\mathbf{r})$ и $\rho_B(\mathbf{r})$ полагаются неискаженными взаимодействием между молекулами, т. е. они обладают той же симметрией, что и электронные плотности изолированной молекулы. В задаче взаимодействия двух атомов инертных газов $\rho_A(\mathbf{r})$ и $\rho_B(\mathbf{r})$ имеют сферическую симметрию. Дисперсионные силы при таком подходе не учитываются.

Для сферически симметричных функций ρ интеграл (3.13) записывается в виде

$$E_{\text{Coul}} = (4\pi)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \rho(r_1) \rho(r_2) r_1^2 r_2^2 \langle I \rangle dr_1 dr_2, \quad (3.15)$$

где введено следующее сокращенное обозначение:

$$\langle I \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \iint \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} \right] d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (3.16)$$

Объединение всех кулоновских потенциалов в один интеграл является полезным вычислительным приемом, уменьшающим погрешность последующего численного интегрирования. Рассмотрим последовательно нахождение усредненных по угловым переменным кулоновских потенциалов, входящих в (3.16). Используя разложения (1.4), (1.5) гл. II, находим

$$\left\langle \frac{1}{r_{1B}} \right\rangle = \frac{1}{\max(r_1, R)}, \quad \left\langle \frac{1}{r_{2A}} \right\rangle = \frac{1}{\max(r_2, R)}, \quad (3.17)$$

где $\max(r_i, R)$ означает наибольшую из величин r_i или R . Интегрирование по углам члена r_{12}^{-1} несколько сложнее. Из рис. III.1 находим $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 + \mathbf{R}|$, т. е.

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \iint \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 + \mathbf{R}|}. \quad (3.18)$$

Область интегрирования в (3.18) следует разбить на три участка: $R > r_1 + r_2$, $R < |r_1 - r_2|$ и, наконец, $|r_1 - r_2| < R < r_1 + r_2$. После выполнения интегрирования в (3.18) находим, что интеграл (3.16) равен

$$\langle I \rangle = \frac{1}{R} - \frac{1}{\max(r_1, R)} - \frac{1}{\max(r_2, R)} + \Phi(r_1, r_2), \quad (3.19)$$

$$\Phi(r_1, r_2) = \begin{cases} \frac{1}{R} & \text{при } R > r_1 + r_2, \\ \frac{1}{r_1} & \text{при } r_1 > R + r_2, \\ \frac{1}{r_2} & \text{при } r_2 > R + r_1, \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) - \frac{R}{4r_1 r_2} - \frac{(r_1 - r_2)^2}{4R r_1 r_2} & \text{при } |r_1 - r_2| < R < r_1 + r_2. \end{cases} \quad (3.20)$$

При учете соотношений (3.17) первый квадрант на плоскости (r_1, r_2) при интегрировании следует разделить на четыре участка; учет неравенств в (3.20) вызывает дальнейшее дробление области интегрирования (рис. III.5). Из анализа подынтегральной функции в (3.15) следует, что вклад в интеграл дает лишь заштрихованный участок квадранта $r_1 \geq 0, r_2 \geq 0$.

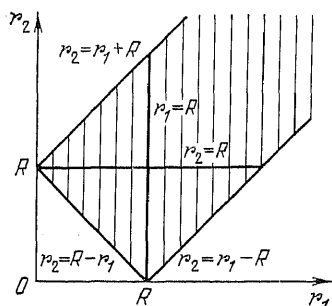


Рис. III.5. Разбиение области интегрирования для интеграла (3.18).

В связи с симметричным расположением области интегрирования относительно прямой $r_1 = r_2$ для вычисления интеграла по r_1 и r_2 удобно ввести эллиптические переменные

$$\begin{aligned} \mu &= (r_1 + r_2)/R, \\ \nu &= (r_1 - r_2)/R. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Дальнейшие подробности можно найти в работах [163, 164].

Энергия обменного взаимодействия записывается аналогично кинетической компоненте (3.12):

$$E_{ex}(R) = \kappa_a \int \{[\rho_A(\mathbf{r}) + \rho_B(\mathbf{r})]^{4/3} - \rho_A(\mathbf{r})^{4/3} - \rho_B(\mathbf{r})^{4/3}\} dV. \quad (3.22)$$

Интегралы (3.12) и (3.22) однотипны, они могут быть вычислены с учетом того, что функции $\rho_A(\mathbf{r})$ и $\rho_B(\mathbf{r})$ центрированы на разных ядрах, путем перехода к эллиптической системе координат (3.24). Так, для обменной компоненты получаем после интегрирования по углу φ

$$\begin{aligned} E_{ex}(R) = \kappa_a \frac{\pi R^3}{4} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^1 d\nu (\mu^2 - \nu^2) \{[\rho_A(r_1) + \rho_B(r_2)]^{4/3} - \\ - \rho_A(r_1)^{4/3} - \rho_B(r_2)^{4/3}\}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

где $r_1 = \frac{1}{2}R(\mu + \nu)$, $r_2 = \frac{1}{2}R(\mu - \nu)$. Итак, расчет обменной компоненты в энергии взаимодействия (3.11) сводится к вычислению двойных интегралов. Аналогичная ситуация имеет место для кинетической и кулоновской энергий и, как будет видно ниже, так же и для корреляционной энергии. Таким образом, в статистическом методе задача вычисления потенциала межмолекулярного взаимодействия сводится к квадратурам. Функции электронных плотностей ρ_A и ρ_B могут быть взяты как в аналитическом (приближение Рутана), так и в табличном виде. При численном интегрировании рекомендуется с учетом сложности области интегрирования применять квадратурные формулы Гаусса — Лежандра. Если в последних использовать 24×24 узловых точек, то энер-

гия взаимодействия правильно воспроизводится в четвертом знаке [163].

Расчет энергии взаимодействия по формуле (3.11) хорошо описывает потенциальную кривую при всех $R < R_m$ (R_m — точка минимума) для случая многоэлектронных атомов. С уменьшением числа электронов в атомах результаты ухудшаются. Для He—He глубина потенциальной ямы получается в 3—4 раза больше экспериментальной. Как указал Раэ [166], одной из причин этого является вхождение в обменную энергию (3.22) собственной энергии электронов. Если в определении кулоновской энергии (3.13) собственные энергии электронов взаимно уничтожаются, то в обменной энергии остается вклад от собственной энергии электронов, величина которого стремится к нулю лишь в пределе $N \rightarrow \infty$. Этот вклад становится существенным при уменьшении N . Раэ ввел множитель $C(N)$, корректирующий значение обменной энергии (3.22):

$$E_{\text{ex}}^{\text{Rae}} = C(N) E_{\text{ex}}. \quad (3.24)$$

Множитель определяется полиномом

$$C(N) = 1 - \frac{8}{3}\delta + 2\delta^2 - \frac{1}{3}\delta^4, \quad (3.25)$$

где δ находится из решения уравнения

$$\delta^3 (1 - \frac{8}{3}\delta + \frac{1}{4}\delta^3) = 1/4N, \quad (3.26)$$

N — общее число электронов во взаимодействующей системе. Так, для системы He—CO₂ фактор $C(24) = 0,4699$.

Остановимся на последнем слагаемом в (3.11) — поправке на энергию электронной корреляции. Для электронного газа малой плотности энергия электронной корреляции рассмотрена в известной работе Вигнера [167]; в дальнейшем в выражение Вигнера был введен ряд поправочных слагаемых [168]. В противоположном предельном случае электронного газа высокой плотности расчет корреляционной энергии был выполнен Гелл-Манном и Бракнером [169]. В расчетах Гордона и Кима [163, 164] оба предельных выражения для энергии электронной корреляции связывались интерполяционной формулой. В качестве энергии корреляции на один электрон использовалась следующая кусочная функция:

$$\mathcal{E}_{\text{corr}} = \begin{cases} 0,0311 \ln \eta_s - 0,048 - 0,009 \eta_s \ln \eta_s - 0,01 \eta_s, & \eta_s \leq 0,7 \\ -0,06156 + 0,01898 \ln \eta_s, & 0,7 < \eta_s < 10, \\ -0,438 \eta_s^{-1} + 1,325 \eta_s^{-3/2} - 1,47 \eta_s^{-2} - 0,4 \eta_s^{-5/2}, & 10 \leq \eta_s, \end{cases} \quad (3.27)$$

где $\eta_s = (\frac{3}{4}\pi\rho)^{1/3}$. (Напомним, что в данном пункте применяются атомные единицы.) Вклад в энергию взаимодействия (3.11) от электронной корреляции находился путем вычитания из выраже-

вия (3.27), вычисленного с электронной плотностью (3.8), соответствующих выражений для энергий корреляции изолированных атомов, а именно:

$$E_{\text{corr}}^{\text{ГК}} = \int \{(\rho_A + \rho_B) \mathcal{E}_{\text{corr}}(\rho_A + \rho_B) - \rho_A \mathcal{E}_{\text{corr}}(\rho_A) - \rho_B \mathcal{E}_{\text{corr}}(\rho_B)\} dV. \quad (3.28)$$

Величина корреляционной энергии зависит от перекрывания волновых функций атомов A и B и, следовательно, экспоненциально убывает с расстоянием. Если в области ван-дер-ваальсова минимума $E_{\text{corr}}^{\text{ГК}}$ хорошо описывает дисперсионные силы, то при больших расстояниях это уже не так. Для корректного поведения «хвоста» потенциальной кривой необходимо добавить дисперсионное слагаемое. Простое добавление дисперсионной энергии к выражению (3.14), как это было предложено Раэ [166], приводит к слишком глубокой потенциальной яме, поскольку соответствует двойному учету дисперсионных сил в области минимума. Поэтому Коэн и Пак [170] предложили, начиная с некоторого расстояния R_c , заменить E_{corr} на E_{disp} . Согласно [170],

$$E_{\text{corr}}(R) = \begin{cases} [E_{\text{disp}}(R_c)/E_{\text{corr}}^{\text{ГК}}(R_c)] E_{\text{corr}}^{\text{ГК}}(R), & R < R_c, \\ E_{\text{disp}}(R), & R \geq R_c. \end{cases} \quad (3.29)$$

Такой вид функции $E_{\text{corr}}(R)$ обеспечивает ее непрерывность в точке R_c . В качестве E_{disp} берутся первые несколько членов мультипольного ряда. Значение R_c определяется как расстояние, на котором отношение $E_{\text{disp}}/E_{\text{corr}}$ минимально. Обычно точка R_c расположена левее минимума потенциальной кривой R_m , вблизи точки обращения потенциала в нуль; $[E_{\text{disp}}(R_c)/E_{\text{corr}}^{\text{ГК}}(R_c)] \approx 2 \dots 3$.

Статистический метод с успехом применялся также для нахождения зависимости энергии взаимодействия инертных атомов с линейными молекулами от расстояния и угла между осью молекулы и линией, соединяющей атом с центром молекулы [171—173]. В этом случае энергия взаимодействия анизотропна и может быть разложена в ряд по полиномам Лежандра:

$$E_{\text{int}}(R, \vartheta) = \sum_l E_l(R) P_l(\cos \vartheta). \quad (3.30)$$

Из условия нормировки полиномов Лежандра

$$E_l(R) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 E_{\text{int}}(R, \vartheta) P_l^*(\cos \vartheta) d(\cos \vartheta). \quad (3.31)$$

Полная электронная плотность системы аппроксимируется

аналогично (3.8). Для взаимодействия системы $A + BC$

$$\rho_{ABC} = \rho_A + \rho_{BC}. \quad (3.32)$$

Кинетическая и обменная энергии вычисляются так же, как и в случае взаимодействия атомов. Для кулоновской энергии удобным оказывается разбиение на две группы слагаемых:

$$E_{\text{Coul}}(R, \vartheta) = E_{\text{Coul}}^{(1)} + E_{\text{Coul}}^{(2)}, \quad (3.33)$$

где

$$E_{\text{Coul}}^{(1)} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \frac{Z_A Z_C}{R_{AC}} - Z_B \int \frac{\rho_A(r_1) dV_1}{r_{1B}} - Z_C \int \frac{\rho_A(r_1) dV_1}{r_{1C}}, \quad (3.34)$$

$$E_{\text{Coul}}^{(2)} = \iint \frac{\rho_A(r_1) \rho_{BC}(r_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 - Z_A \int \frac{\rho_{BC}(r_2)}{r_{2A}} dV_2, \quad (3.35)$$

r_1 — радиус-вектор электрона атома A , r_2 — радиус-вектор электрона молекулы BC ; обозначения других расстояний, входящих в (3.34), (3.35), аналогичны обозначениям на рис. II.1.

Наибольшие трудности вызывает вычисление первого слагаемого в (3.35), так как $\rho_{BC}(r_2)$ не обладает сферической симметрией. Использование сферической симметрии атома A сводит задачу к трехмерным квадратурам. Подробности вычислений см. в работе [172], там же приведена модификация учета корреляционной энергии (3.29) на случай взаимодействия атома с молекулой; см. также [174]. Дальнейшее обобщение статистического метода было проведено Вальдманом и Гордоном [175].

Статистический метод применялся также к расчету энергии взаимодействия молекулярных систем, хотя число таких работ невелико. Это расчеты потенциальных кривых систем: $(UF_6)_2$, $UF_6 - Ag$, $UF_6 - Xe$ [176], $(HF)_2$ [177], $(CH_4)_2$ [178]. На рис. III.6 приведен межмолекулярный потенциал димера $(CH_4)_2$. Согласно расчетного и эмпирического потенциалов [179] вполне удовлетворительное, особенно в области отталкивания. Детальный анализ результатов, получаемых статистическим методом расчета, содержится в обзоре [180].

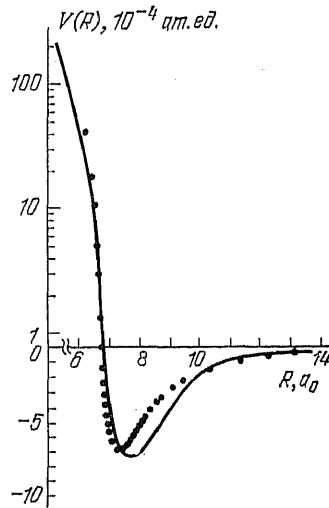


Рис. III.6. Межмолекулярный потенциал димера $(CH_4)_2$, рассчитанный статистическим методом в работе [178].

Кружки обозначают эмпирический потенциал, восстановленный в работе [179].

Г л а в а IV

ЭФФЕКТЫ НЕАДДИТИВНОСТИ В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

§ 1. Проявление эффектов неаддитивности

Межмолекулярные взаимодействия обусловлены кулоновским взаимодействием электрических зарядов. Если считать заряды точечными, то очевидно, что потенциальная энергия системы зарядов является суммой парных взаимодействий:

$$V = \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

т. е. обладает свойством парной аддитивности. Реальные атомы и молекулы представляют совокупности пространственно распределенных зарядов. Свойство аддитивности будет иметь место, если считать, что зарядовые плотности взаимодействующих пар не возмущаются наличием других частиц. Так, если рассматривать диполь-дипольные взаимодействия, для сохранения аддитивности надо предположить, что дипольные моменты окружающих молекул не индуцируют дополнительные дипольные моменты у взаимодействующей пары молекул, а также не изменяют ориентации их дипольных моментов. Ясно, что в конденсированных средах эти условия не выполняются и аддитивность не имеет места. Каждая молекула взаимодействует с ближайшим окружением, и на каждую взаимодействующую пару оказывают воздействие соседние молекулы. Если это взаимодействие представить аддитивным, в виде суммы эффективных парных потенциалов, то параметры в потенциалах должны зависеть от условий окружения.

В разреженных газах силы носят парный характер, так как вероятность тройных столкновений мала. Информация о вкладе многочастичных сил с увеличением плотности газа может быть получена в экспериментах с ударными волнами. Получаемые *PV*-зависимости обрабатываются с помощью различных модельных потенциалов. Так, в работе [1] были проанализированы эксперименты по ударному сжатию аргона. Для измеренной области дав-

лений существенной является отталкивательная часть потенциала. Потенциал аппроксимировался в виде различных модельных парных потенциалов с параметрами, подбираемыми так, чтобы расчетные термодинамические свойства совпадали с измеренными. Было найдено, что при низких давлениях, отвечающих примерно половине плотности жидкого аргона, потенциальная кривая аппроксимируется потенциалом Букинггема (exp—6) с показателем экспоненты $\alpha = 12 \div 12,5$. Это значение показателя совпадает со значением, полученным в экспериментах с атомными пучками Ar. Последнее указывает, что в данной области давлений эффект многочастотных взаимодействий мал. Однако при более высокой плотности для воспроизведения экспериментальных результатов значение показателя экспоненты в потенциале (exp—6) необходимо было увеличить до $\alpha = 13,5$, т. е. получаемый потенциал является уже не действительным парным потенциалом, а эффективным. Его более быстрый спад свидетельствует об уменьшении отталкивания, что является проявлением многочастичных взаимодействий.

Экспериментальная информация о многочастичных силах может быть получена также из измерений третьего вириального коэффициента. Вириальные коэффициенты ¹⁾ появляются в разложении уравнения состояния неидеального газа по степеням V^{-1} [2]:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (1.2)$$

Величина второго вириального коэффициента зависит только от парных взаимодействий. Для центрального потенциала $V(R)$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} (1 - \exp[-V(R)/kT]) R^2 dR, \quad (1.3)$$

N_A — постоянная Авогадро, поэтому $B(T)$ выражается в молях. Многочастичные взаимодействия проявляются лишь в поведении высших вириальных коэффициентов. Так, выражение для третьего вириального коэффициента может быть разбито на аддитивное и неаддитивное слагаемые [3]:

$$C(T) = C^{\text{add}} + \Delta C, \quad (1.4)$$

$$C^{\text{add}} = -\frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \iiint f_{12} f_{13} f_{23} R_{12} R_{13} R_{23} dR_{12} dR_{13} dR_{23}, \quad (1.5)$$

$$\Delta C = -\frac{8\pi^2 N_A^2}{3} \iiint e^{-\frac{V_{12} V_{13} V_{23}}{kT}} [e^{-\frac{\Delta V}{kT}} - 1] R_{12} R_{13} R_{23} dR_{12} dR_{13} dR_{23}. \quad (1.6)$$

¹⁾ Слово «вириальный» происходит от латинского vis (множественное число vires), означающего «сила». Вириальные коэффициенты определяют отклонение от идеальности вследствие наличия межмолекулярных сил.

Функция $f_{ij} = \exp[-V_{ij}/kT] - 1$, R_{ij} — расстояние между молекулами i и j , ΔV — энергия многочастичных взаимодействий:

$$\Delta V(R_{12}, R_{13}, R_{23}) = V - (V_{12} + V_{13} + V_{23}). \quad (1.7)$$

При учете только парных взаимодействий $\Delta V = 0$ и неаддитивная поправка к третьему вириальному коэффициенту $\Delta C = 0$.

Третий вириальный коэффициент является достаточно простым, экспериментально измеримым и теоретически рассчитываемым свойством, на котором могут быть исследованы эффекты неаддитивности. В работе [4] проведен приближенный учет влияния неаддитивных дальнедействующих и короткодействующих сил на третий вириальный коэффициент благородных газов Ne, Ar, Kr, Xe. Показано, что поправка к C^{add} за счет обменного отталкивания противоположна по знаку поправке за счет трехчастичных дипольных сил. В целом учет неаддитивности дает весьма существенную поправку и приближает рассчитанные значения $C(T)$ к экспериментальным. Аналогичные результаты получены для газов N_2 и C_2H_4 [5].

В работе [6] было проведено исследование влияния трехчастичных дисперсионных взаимодействий на термодинамические свойства жидкого аргона, в частности на характеристики растворимости: константу K_H в законе Генри, удельный молярный объем растворимого вещества и теплоту растворения при бесконечном разведении. Были выбраны системы He в Ar, Ne в Ar и Kr в Ar, так как они сравнительно легко обчислываются, а для первых двух имеются экспериментальные результаты. В качестве парного потенциала был взят хорошо зарекомендовавший себя многопараметрический потенциал Баркера — Помпа (см. (1.19) в гл. V) с параметрами из работы [7]. Поправки на трехчастичные дисперсионные силы находились по формуле Аксильрода — Теллера — Муто (см. ниже (2.17)). Несмотря на неучет в (2.17) обменных эффектов, расчет с использованием (2.17) термодинамических характеристик растворимости показал хорошее согласие с экспериментом. В табл. IV.1 приведены результаты расчета постоянной Генри K_H . Роль трехчастичных дисперсионных сил возрастает с падением температуры и растет в ряду $He < Ne < Kr$.

Другим кругом явлений, где существенны многочастичные взаимодействия, являются процессы на поверхности [8—10]. Силы, возникающие между молекулами, адсорбированными на поверхности, значительно отличаются от сил взаимодействия между этими же молекулами в газе [11—13]. В случае физической адсорбции вся поверхность выступает как макроскопическое тело. В местах расположения адсорбированных молекул действуют электростатические и флуктуационные поля, наводящие дипольные моменты у адсорбированных молекул. Это приводит к появлению сил отталкивания. Согласно оценкам Синапоглу [13], адсор-

бция на металлической поверхности уменьшает глубину парного потенциала инертных атомов по сравнению с газовой фазой на 20—40%.

На неаддитивность взаимодействий в конденсированных средах указывает факт изменения энергетических и геометрических характеристик при переходе от димеров к полимерам и кристаллам. Так, расстояние R_{HF} в димере $(\text{HF})_2$ составляет $2,79 \pm 0,05 \text{ \AA}$ [14], в то время как в кристалле HF это расстояние значительно

Таблица IV.4. Влияние трехчастичных сил на значение постоянной Генри K_{H} (в атм) [6]

T, K	He - Ar $K_{\text{H}} \cdot 10^{-4}$		e - Ar $K_{\text{H}} \cdot 10^{-2}$		Kr - Ar $K_{\text{H}} \cdot 10$	
	1	2	1	2	1	2
85	1,13	1,60	5,03	9,16	0,145	1,07
100	0,575	0,729	5,87	8,79	3,75	4,42
140	0,101	0,108	3,26	3,69	43,3	45,5

1 — вычислено с учетом парных сил; 2 — вычислено с учетом парных и трехчастичных сил.

меньше и составляет $2,49 \text{ \AA}$. Расчет в работе [15] энергии стабилизации на одну мономерную единицу одномерного кристалла $(\text{HF})_{\infty}$ дал значение $\Delta E = 11,79$ ккал/моль, что существенно превышает расчетное значение энергии стабилизации димера $(\text{HF})_2$: $\Delta E_{\text{расч}} = -7,49$ ккал/моль [15] ($\Delta E_{\text{эксп}} = -6 \pm 1$ ккал/моль [16]); см. ниже табл. IV.6.

Многочастичные взаимодействия ответственны за сдвиги полос поглощения и люминесценции молекул в различных растворителях. Подробное обосуждение наблюдающихся закономерностей читатель может найти в обзоре Лигтея [17] и в книге Бахшиева [18]. В работе Кестнера и Сипапоглу [19] было рассмотрено изменение парного потенциала вследствие трехчастичных дисперсионных взаимодействий, проявляющихся при переходе из газовой в конденсированную фазу. Жидкость рассматривалась в рамках непрерывной модели, обменные эффекты не учитывались. В результате была получена формула Лондона, но с измененным значением дисперсионной постоянной:

$$E_{\text{disp}} = -C'_6/R_{AB}^6, \quad (1.8)$$

$$C'_6 = C_6 (1 - \bar{\alpha}_0 p). \quad (1.9)$$

В (1.9) C_6 — дисперсионная константа парного взаимодействия в вакууме, p — константа, равная $\approx 7,1$, $\bar{\alpha}_0$ — поляризуемость единицы объема жидкости:

$$\bar{\alpha}_0 = \alpha_0 \rho N_A / M,$$

где α_0 — статическая поляризуемость молекул жидкости, ρ — плотность, M — молекулярная масса, N_A — постоянная Авогадро. Расчет по формуле (1.9) показывает, что ослабление парного дисперсионного взаимодействия за счет трехчастичных дисперсионных сил в жидком He составляет $\sim 9\%$, Ar — $\sim 15\%$, N_2 — $\sim 15\%$, CH_4 — $\sim 20\%$, CCl_4 — $\sim 33\%$ [19].

Как следует из результатов Кестнера и Синаноглу [19], вид дисперсионного члена (1.8) в энергии взаимодействия может быть сохранен, если перекалибровать дисперсионную постоянную. Аналогичная ситуация имеет место и для обменного члена, где перекалибровке подвергается показатель экспоненты. Именно это обстоятельство является причиной хорошего согласия с экспериментальными данными для конденсированной фазы, достигаемого с помощью парных модельных потенциалов типа потенциалов Букингема (exр — 6) и Леннарда-Джонса (12—6) (см. пункты 1.2 и 1.4 в следующей главе). Параметры в этих потенциалах «вбирают в себя» неаддитивность. Так, потенциал (12—6) для аргона с параметрами $\epsilon/k \approx 120$ К, $\sigma \approx 3,4$ Å дает значение дисперсионного взаимодействия в 2 раза большее, чем в димере аргона, в то же время он недостаточно глубок в области минимума [20]. (Наиболее точный парный потенциал Баркера — Помпа [21] имеет глубину $\epsilon/k \approx 147,7$ К.) Однако именно такая комбинация свойств компенсирует неучет членов с многочастичными взаимодействиями и превращает парный потенциал в эффективный потенциал, хорошо описывающий свойства жидкого аргона.

§ 2. Расчет многочастичных взаимодействий

2.1. Неаддитивность далекодействующих сил. Трехчастичные дисперсионные силы Аксильрода — Теллера — Мута. При квантовомеханическом рассмотрении далекодействующие силы естественным образом появляются при расчете по теории возмущений. В главах I и II нами обсуждались парные далекодействующие силы (электростатические, индукционные, дисперсионные) в системе двух молекул. В системе N молекул ($N > 2$), как было показано в предыдущем параграфе, появляются эффекты, связанные с неаддитивностью полной энергии взаимодействия относительно суммы парных энергий. Оказывается, однако, что для дисперсионных сил в первом и втором порядках теории возмущений имеет место аддитивность [22]. Неаддитивность проявляется лишь в высших порядках теории возмущений, начиная с третьего. Покажем это на примере системы из трех молекул (атомов) A , B и C .

В первом порядке теории возмущений

$$E_{ABC}^{(1)} = \langle \psi_{ABC}^{(0)} | V_{ABC} | \psi_{ABC}^{(0)} \rangle. \quad (2.1)$$

Оператор взаимодействия всегда аддитивен, т. е.

$$V_{ABC} = V_{AB} + V_{AC} + V_{BC}. \quad (2.2)$$

Волновые функции нулевого приближения в рассматриваемом случае больших молекулярных расстояний представляются в виде произведения волновых функций изолированных молекул:

$$\psi_{ABC}^{(0)} = \psi_A^{(0)} \psi_B^{(0)} \psi_C^{(0)}. \quad (2.3)$$

Запись (2.3) предполагает отсутствие перекрывания волновых функций молекул A , B , C , что означает равенство нулю интегралов перекрывания:

$$\langle \psi_A^{(0)} | \psi_B^{(0)} \rangle = \langle \psi_A^{(0)} | \psi_C^{(0)} \rangle = \langle \psi_B^{(0)} | \psi_C^{(0)} \rangle = 0. \quad (2.4)$$

Подставляя (2.2), (2.3) в (2.1), получаем

$$E_{ABC}^{(1)} = \langle \psi_{AB}^{(0)} | V_{AB} | \psi_{AB}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{AC}^{(0)} | V_{AC} | \psi_{AC}^{(0)} \rangle + \langle \psi_{BC}^{(0)} | V_{BC} | \psi_{BC}^{(0)} \rangle = E_{AB}^{(1)} + E_{AC}^{(1)} + E_{BC}^{(1)}. \quad (2.5)$$

Рассмотрим теперь поправку к энергии во втором порядке теории возмущений. В качестве исходного выражения для $E_{ABC}^{(2)}$ удобно взять ее представление через $\psi_{ABC}^{(1)}$ (см. (П.3.35)):

$$E_{ABC}^{(2)} = \langle \psi_{ABC}^{(1)} | V_{ABC} | \psi_{ABC}^{(1)} \rangle. \quad (2.6)$$

Поправочная волновая функция первого порядка должна удовлетворять уравнению (см. (П.3.38б))

$$[(H_0^A + H_0^B + H_0^C) - (E_A^{(0)} + E_B^{(0)} + E_C^{(0)})] \psi_{ABC}^{(1)} = (E_{ABC}^{(1)} - V_{ABC}) \psi_{ABC}^{(0)}. \quad (2.7)$$

При этом предполагается выполнение условия ортогональности

$$\langle \psi_{ABC}^{(0)} | \psi_{ABC}^{(1)} \rangle = 0. \quad (2.8)$$

Непосредственной подстановкой нетрудно убедиться, что решение уравнения (2.7) может быть записано в виде

$$\psi_{ABC}^{(1)} = \psi_{AB}^{(1)} \psi_C^{(0)} + \psi_{AC}^{(1)} \psi_B^{(0)} + \psi_{BC}^{(1)} \psi_A^{(0)}, \quad (2.9)$$

где поправки первого порядка к волновой функции взаимодействующей пары удовлетворяют уравнению, аналогичному (2.7):

$$[(H_0^A + H_0^B) - (E_A^{(0)} + E_B^{(0)})] \psi_{AB}^{(1)} = (E_{AB}^{(1)} - V_{AB}) \psi_{AB}^{(0)}. \quad (2.10)$$

Из соотношений ортогональности (2.8) следуют соотношения ортогональности

$$\langle \psi_{AB}^{(0)} | \psi_{AB}^{(1)} \rangle = \langle \psi_{AC}^{(0)} | \psi_{AC}^{(1)} \rangle = \langle \psi_{BC}^{(0)} | \psi_{BC}^{(1)} \rangle = 0. \quad (2.11)$$

Если теперь подставить (2.9) в (2.6), то в случае дисперсионных сил получим

$$\langle \psi_{ABC}^{(0)} | V_{AB} | \psi_{AC}^{(1)} \psi_B^{(0)} \rangle = 0. \quad (2.12)$$

В случае учета и индукционных сил, несмотря на (2.14), соотношение (2.12) не будет выполняться, так как в $\psi_{AC}^{(1)}$ дают вклад члены вида $V_{0c, n0} (AC) \Delta E_{0n}^{-1} \psi_n^{(0)} (A) \psi_0^{(0)} (C)$. Учитывая равенство нулю матричных элементов типа (2.12), находим

$$E_{\text{disp}}^{(2)} (ABC) = \langle \psi_{AB}^{(0)} | V_{AB} | \psi_{AB}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{AC}^{(0)} | V_{AC} | \psi_{AC}^{(1)} \rangle + \\ + \langle \psi_{BC}^{(0)} | V_{BC} | \psi_{BC}^{(1)} \rangle = E_{\text{disp}}^{(2)} (AB) + E_{\text{disp}}^{(2)} (AC) + E_{\text{disp}}^{(2)} (BC). \quad (2.13)$$

Итак, во втором порядке теории возмущений дисперсионная энергия аддитивна по отношению к парным взаимодействиям.

В отличие от вывода в монографии [22], вышеприведенный вывод справедлив и в отсутствие мультипольного разложения. Неаддитивность, о которой шла речь в [22], появляется в связи с членами, содержащими матричные элементы $V_{00, 0n}$ и относящиеся формально к индукционной, а не к дисперсионной энергии.

Перейдем к рассмотрению энергии взаимодействия в третьем порядке теории возмущений. Будем считать, что взаимодействующие молекулы неполярны. Тогда при ограничении в мультипольном разложении дипольным приближением электростатическая энергия в первом порядке, так же как и индукционная энергия в следующих порядках теории возмущений, равна нулю. Согласно формуле (П.3.36)

$$E_{\text{disp}}^{(3)} (ABC) = \langle \psi_{ABC}^{(1)} | V_{ABC} | \psi_{ABC}^{(1)} \rangle. \quad (2.14)$$

Подставим в (2.14) представление $\psi_{ABC}^{(1)}$ в виде (2.9). Из 27 возникающих матричных элементов ряд интегралов вида

$$\langle \psi_{AB}^{(1)} \psi_C^{(0)} | V_{AB} | \psi_{AC}^{(1)} \psi_B^{(0)} \rangle \quad (2.15)$$

обращается в нуль после интегрирования по координатам молекулы C , аналогично (2.12). Другие равны нулю по той же причине, что и $E_{ABC}^{(1)}$. Подробный разбор проведен в книге Маргенау и Кестнера [22]. Отличный от нуля вклад дает следующая группа слагаемых:

$$E_{\text{disp}}^{(3)} (ABC) = 2 \langle \psi_{AB}^{(1)} \psi_C^{(0)} | V_{AC} | \psi_{BC}^{(1)} \psi_A^{(1)} \rangle + \\ + 2 \langle \psi_{AB}^{(1)} \psi_C^{(0)} | V_{BC} | \psi_{AC}^{(1)} \psi_B^{(0)} \rangle + 2 \langle \psi_{AC}^{(1)} \psi_B^{(0)} | V_{AB} | \psi_{BC}^{(1)} \psi_A^{(0)} \rangle. \quad (2.16)$$

Входящие в (2.16) парные волновые функции первого порядка $\psi_{AB}^{(1)}$ в свою очередь выражаются через матричные элементы V_{AB} (см. (П.3.28)).

Впервые дисперсионное взаимодействие трех атомов в третьем порядке теории возмущений было исследовано в работах Аксильрода, Теллера [23] и Муто [24] (дальнейшее развитие см. в [25—27]). В этих работах получен аналитический вид выражения (2.16) в приближении диполь-дипольных взаимодействий:

$$E_{\text{disp}}^{(3)}(ABC) = \Delta(\theta_A, \theta_B, \theta_C) \frac{C^{ABC}}{R_{AB}^3 R_{AC}^3 R_{BC}^3}. \quad (2.17)$$

Геометрический фактор равен

$$\Delta(\theta_A, \theta_B, \theta_C) = 3 \cos \theta_A \cos \theta_B \cos \theta_C + 1, \quad (2.18)$$

обозначения углов и расстояний даны на рис. IV.1. Дисперсионная постоянная неаддитивных трехчастичных сил C^{ABC} может быть выражена через силы осцилляторов и частот переходов, аналогично формуле (2.37) гл. I для C_6^{AB} :

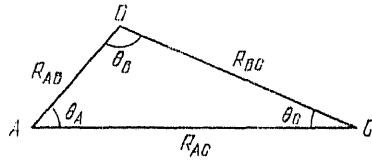


Рис. IV.1. Обозначения углов и расстояний в системе трех атомов.

$$C^{ABC} = \frac{3}{4} \sum_{k,l,m} \frac{f_{k0}^A f_{l0}^B f_{m0}^C}{\omega_{k0}^A \omega_{l0}^B \omega_{m0}^C} \times \left\{ \frac{1}{(\omega_{k0}^A + \omega_{l0}^B)(\omega_{k0}^A + \omega_{m0}^C)} + \frac{1}{(\omega_{k0}^A + \omega_{l0}^B)(\omega_{l0}^B + \omega_{m0}^C)} + \frac{1}{(\omega_{k0}^A + \omega_{m0}^C)(\omega_{l0}^B + \omega_{m0}^C)} \right\}. \quad (2.19)$$

Используя интегральное тождество

$$\frac{4}{\pi} \int_0^\infty \frac{abc}{(a^2 + x^2)(b^2 + x^2)(c^2 + x^2)} dx = \frac{1}{(a+b)(a+c)} + \frac{1}{(a+b)(b+c)} + \frac{1}{(a+c)(b+c)}, \quad (2.20)$$

формуле (2.19) можно придать вид, аналогичный выражению Казимира — Польдера (см. (1.52) гл. II) для дисперсионной постоянной C_6^{AB} :

$$C^{ABC} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \alpha_{1,1}^B(i\omega) \alpha_1^C(i\omega) d\omega, \quad (2.21)$$

где $\alpha_1(i\omega)$ — дипольная поляризуемость, определяемая формулой (1.46) гл. II. Формула (2.21) была получена как частный случай более общего выражения (включающего эффект запаздывания) Лубом и Цинау [28].

Методы расчета постоянных C^{ABC} в принципе ничем не отличаются от вычислений постоянных парных сил C^{AB} , описанных в пункте 1.4 гл. II. В табл. IV.2 приведены значения коэффициентов C^{AAA} , вычисленные для атомов H и инертных газов в работе

Таблица IV.2. Значения коэффициентов C_6^{AA} и C^{AAA} (в ат. ед.) для атомов водорода и атомов инертных газов [29]

A	H	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$C_6^{AA}, e^2 a_0^5$	6,5	4,455	6,305	65,3	130,35	268,25
$C^{AAA}, e^2 a_0^8$	21,645	1,47	11,835	525,5	1578,5	5285

[29]. Для сравнения приведены значения C_6^{AA} , вычисленные с помощью той же техники суммирования. Авторы [29] оценивают точность полученных значений коэффициентов в пределах 10%, хотя многие значения гораздо точнее.

Аналогично формуле Лондона (2.43) гл. I, для C^{ABC} из выражения (2.19) может быть получена приближенная формула, удобная для качественных оценок:

$$C^{ABC} = \frac{3}{2} \frac{(\bar{\omega}_A + \bar{\omega}_B + \bar{\omega}_C) \bar{\omega}_A \bar{\omega}_B \bar{\omega}_C}{(\bar{\omega}_A + \bar{\omega}_B)(\bar{\omega}_A + \bar{\omega}_C)(\bar{\omega}_B + \bar{\omega}_C)} \alpha_0^A \alpha_0^B \alpha_0^C, \quad (2.22)$$

где $\bar{\omega}_A$ — средняя частота возбуждения молекулы A, вместо нее часто берут потенциал ионизации, α_0^A — статическая дипольная поляризуемость молекулы. Для одинаковых молекул

$$C^{AAA} = \frac{9}{16} \bar{\omega}_A (\alpha_0^A)^3. \quad (2.23)$$

Сравнивая (2.23) с выражением (2.43) гл. I, сводящимся в случае одинаковых молекул к

$$C_6^{AA} = \frac{3}{4} \bar{\omega}_A (\alpha_0^A)^2, \quad (2.24)$$

получаем простую связь констант [27]:

$$C^{AAA} = \frac{3}{4} \alpha_0^A C_6^{AA}. \quad (2.25)$$

Дальгарно и Дэвидсон [30] показали, что для водорода и инертных газов соотношение (2.25) позволяет довольно хорошо определить C^{AAA} по C_6^{AA} , значительно точнее, чем это можно было бы ожидать, исходя из приближенности формул (2.23), (2.24).

Знак трехчастичной дисперсионной энергии определяется геометрическим фактором $\Delta(\theta_A, \theta_B, \theta_C)$. $E_{\text{disp}}^{(3)}$ положительна, если все углы $\theta < 117^\circ$, и становится отрицательной, если хотя бы один угол $\theta > 126^\circ$. Для равностороннего треугольника неадди-

тивный вклад в дисперсионные силы в третьем порядке теории возмущений приводит к отталкиванию и равен

$$E_{\text{disp}}^{(3)} = \frac{11}{8} \frac{C^{ABC}}{R_{AC}^9}. \quad (2.26)$$

Для линейного расположения молекул имеет место притяжение:

$$E_{\text{disp}}^{(3)} = - \frac{2C^{ABC}}{R_{AB}^3 R_{AC}^3 R_{BC}^3}, \quad (2.27)$$

т. е. учет трехчастичных сил должен стабилизировать систему.

В § 1 нами отмечалось, что учет вклада неаддитивных дисперсионных сил $E_{\text{disp}}^{(3)}$ существенно приближает ряд расчетных характеристик конденсированной фазы к экспериментальным. Добавление $E_{\text{disp}}^{(3)}$ к весьма точному парному потенциалу Баркера — Помпа для димера аргона приводит к хорошему согласию теоретических и экспериментальных свойств жидкого аргона [20, 6]. Выражение $E_{\text{disp}}^{(3)}$ (2.17) и его приближенное представление (2.22) широко применялись в теории жидкого состояния [31, 22].

Следует, однако, иметь в виду, что сам по себе факт улучшения результатов при добавлении неаддитивного члена $E_{\text{disp}}^{(3)}$ к аддитивной энергии не является доводом в пользу корректности выражения (2.17) в диапазоне расстояний, наиболее важных для рассматриваемых задач. Дело в том, что вследствие обратной зависимости от произведения расстояний $E_{\text{disp}}^{(3)}$ очень быстро убывает с ростом расстояния: при одинаковых расстояниях между парами — как R_{AB}^{-9} . В области же расстояний, где вклад трехчастичных сил становится существенным, необходимо учитывать обмен электронов, т. е. расчет должен вестись в рамках теории возмущений с учетом обмена (см. § 1 гл. III).

Насколько известно автору, подобных расчетов, учитывающих влияние обменных эффектов на неаддитивные дисперсионные силы, пока не проводилось. Имеются, однако, работы по анализу некорректностей, вносимых мультипольным разложением. Как обсуждалось нами в § 2 гл. II, мультипольное разложение энергии справедливо в области расстояний, где перекрывание волновых функций пренебрежимо мало. Корректное представление энергии взаимодействия в широкой области расстояний в виде ряда по так называемым «неразложенным» парциальным энергиям было предложено Криком и Митом [32] и применено к анализу $E_{\text{disp}}^{(3)}$ в работах О'Ши и Мита [33, 34]¹⁾. В работах [33, 34] был проведен

¹⁾ Этот подход не следует смешивать с теорией возмущений с учетом обмена, так как обменные эффекты, возникающие вследствие антисимметризации полной волновой функции, в работах [32—34] не учитываются.

также численный расчет для системы $H(1s) - H(1s) - H(1s)$ парциальной энергии $W^{(3)}(1,1,1)$, переходящей при $R \rightarrow \infty$ в $E_{\text{disp}}^{(3)}$. В области расстояний, где заметен эффект перекрывания волновых функций, E_{disp} дает существенно завышенные значения (при $R = 4a_0$ более чем в 4 раза) и спадает с расстоянием более резко, чем $W^{(3)}(1,1,1)$ (рис. IV.2). Существенные изменения претерпевает также угловая зависимость взаимодействия: она зависит от R , причем по мере увеличения степени перекрывания волновых функций с уменьшением расстояния уменьшается область углов θ , для которых трехчастичная энергия отвечает притяжению. Так, если $E_{\text{disp}}^{(3)} < 0$ для $\theta > 117^\circ$, то при $R = 6a_0$ $W^{(3)}(1,1,1) < 0$ для $\theta > 121^\circ$, при $R = 4a_0$ — для $\theta > 142^\circ$, а при $R \approx 3,5a_0$ $W^{(3)}(1,1,1) > 0$ для всех углов.

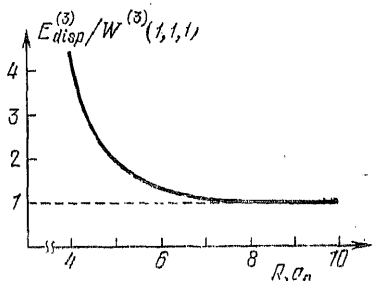


Рис. IV.2. Зависимость отношения трехчастичной дисперсионной энергии $E_{\text{disp}}^{(3)}$ к парциальной энергии $W^{(3)}(1,1,1)$ от R для симметричной треугольной конфигурации ($R_{AB} = R_{AC} = R_{BC} = R$) системы $H(1s) - H(1s) - H(1s)$ [32].

Отмеченное выше хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений для жидкой фазы при добавлении к парному потенциалу трехчастичной дисперсионной энергии $E_{\text{disp}}^{(3)}$ может быть объяснено компенсацией ошибок: завышенные величины неаддитивности, даваемое $E_{\text{disp}}^{(3)}$ (см. рис. IV.2), компенсирует неучет обмена электронов. В целом следует констатировать, что применение выражения $E_{\text{disp}}^{(3)}$ (2.17) для аппроксимации неаддитивной части в кулоновской энергии обоснованно лишь на расстояниях, значительно превышающих расстояния ван-дер-ваальсова минимума в димере.

В заключение этого пункта остановимся кратко на некоторых формулах для многочастичных дисперсионных сил. Многочастичные дисперсионные силы в четвертом и более высоких порядках теории возмущений, включающие члены мультипольного разложения, следующие за дипольным разложением, были рассмотрены в работах [35—37]. Общее выражение для дисперсионной энергии взаимодействия N частиц было впервые получено в матричной форме Маханом [39]. Прежде чем его записать, введем,

следуя Кихаре [27], диадные обозначения. Оператор диполь-дипольного взаимодействия (см. формулу (2.4) Введения) примет в этих обозначениях следующий компактный вид:

$$V_{AB} = \mathbf{d}_A \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}}_{AB} \mathbf{d}_B, \quad (2.28)$$

где \mathbf{d}_A и \mathbf{d}_B — векторы дипольных моментов, а $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}}_{AB}$ обозначает диаду:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}}_{AB} = (\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} - 3\mathbf{e}_{AB}\mathbf{e}_{AB}) R_{AB}^{-3}. \quad (2.29)$$

В выражении (2.29) \mathbf{e}_{AB} — единичный вектор, направленный от A к B , $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}$ — единичная диада

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}}\mathbf{X} = \mathbf{X}\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{I}} = \mathbf{X} \quad (2.30)$$

для произвольного вектора \mathbf{X} . Диаде $\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}}$ можно сопоставить матрицу \mathbf{T} с матричными элементами

$$T_{ij} = \mathbf{e}_i \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}} \mathbf{e}_j, \quad (2.31)$$

где \mathbf{e}_i — базисные орты в декартовой системе координат. Матрица, отвечающая произведению диад, определяется как произведение матриц:

$$(\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{T}}\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{P}})_{ij} = \sum_k T_{ik} P_{kj}. \quad (2.32)$$

Если направить ось z вдоль \mathbf{e}_{AB} ($\mathbf{e}_{AB} \equiv \mathbf{e}_3$), то из (2.29), (2.31) легко определить вид матрицы \mathbf{T}_{AB} ; она диагональна и равна

$$\mathbf{T}_{AB} = \begin{bmatrix} \frac{1}{R_{AB}^3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_{AB}^3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{R_{AB}^3} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{T}_{AB}^2 = \begin{bmatrix} \frac{1}{R_{AB}^6} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{R_{AB}^6} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{R_{AB}^6} \end{bmatrix}. \quad (2.33)$$

Из вида матрицы (2.33) следует, что

$$\text{Sp}(\mathbf{T}_{AB}) = 0 \quad \text{и} \quad \text{Sp}(\mathbf{T}_{AB}^2) = 6/R_{AB}^6. \quad (2.34)$$

Маханом [39] было получено следующее замкнутое выражение для дисперсионной энергии системы N идентичных частиц, характеризуемых поляризуемостью $\alpha(\omega)$:

$$E_{\text{disp}}(N) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \det |\mathbf{I} + \alpha(i\omega) \mathbf{T}| d\omega, \quad (2.35)$$

где \mathbf{I} — единичная матрица, \mathbf{T} — матрица, составленная из суммы матриц (2.33) по всем парам. Если использовать разложение функции $\ln \det |\mathbf{I} + \alpha \mathbf{T}|$ в ряд по степеням $\alpha \mathbf{T}$ [39]:

$$\ln \det |\mathbf{I} + \alpha \mathbf{T}| = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \text{Sp} [(\alpha \mathbf{T})^n], \quad (2.36)$$

то, учитывая, что член с $n = 1$ пропадает в силу соотношения $\text{Sp} (\mathbf{T}) = 0$ (см. (2.34)), энергию (2.35) можно представить в виде ряда по многочастичным дисперсионным энергиям:

$$E_{\text{disp}}(N) = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{\text{disp}}^{(2)}(AB) + \frac{1}{3} \sum_{A \neq B \neq C} E_{\text{disp}}^{(3)}(ABC) + \dots \quad (2.37)$$

Для случая изотропной поляризуемости

$$E_{\text{disp}}^{(2)}(AB) = - \frac{1}{2\pi} \text{Sp} (\mathbf{T}_{AB}^2) \int_0^{\infty} \alpha^2(i\omega) d\omega, \quad (2.38)$$

$$E_{\text{disp}}^{(3)}(ABC) = \frac{1}{2\pi} \text{Sp} (\mathbf{T}_{AB} \mathbf{T}_{BC} \mathbf{T}_{CA}) \int_0^{\infty} \alpha^3(i\omega) d\omega. \quad (2.39)$$

Аналогично выражаются и дисперсионные энергии более высоких порядков. Поскольку, согласно (2.34), $\text{Sp} (\mathbf{T}_{AB}^2) = 6/R_{AB}^6$, формула (2.38) эквивалентна выражению Казимира — Польдера для C_6^{AB} (см. (1.52) гл. II). Вычисление следа в (2.39) приводит к формуле (2.21) для C_6^{ABC} .

2.2. Расчет многочастичных сил на близких и промежуточных расстояниях вариационным методом. Расчеты взаимодействующей системы вариационным методом дают полную энергию системы E . Энергия взаимодействия N частиц, в качестве которых могут рассматриваться как атомы, так и молекулы, $E_{\text{int}}(N)$ определяется как разность

$$E_{\text{int}}(N) = E(N) - \sum_{A=1}^N E_A. \quad (2.40)$$

Энергию (2.40) можно последовательно разбить на энергию парных взаимодействий $E_2(N)$, трехчастичных взаимодействий $E_3(N)$ и т. д. Это означает, что полная энергия системы N частиц может быть представлена в виде конечной суммы

$$E(N) = E_1(N) + E_2(N) + \dots + E_N(N), \quad (2.41)$$

где

$$E_1(N) = \sum_{A=1}^N E_A, \quad E_2(N) = \sum_{A < B} E_{AB}, \quad (2.42)$$

$$E_{AB} = E(AB) - (E_A + E_B). \quad (2.43)$$

В (2.43) $E(AB)$ — полная энергия системы AB , найденная вариационным методом. Аналогично определяются трехчастичные члены:

$$E_3(N) = \sum_{A < B < C} E_{ABC}, \quad (2.44)$$

$$E_{ABC} = E(ABC) - E_1(ABC) - E_2(ABC),$$

где $E(ABC)$ — полная энергия системы ABC , найденная в вариационном расчете,

$$E_1(ABC) = E_1(3) = E_A + E_B + E_C,$$

$$E_2(ABC) = E_2(3) = E_{AB} + E_{AC} + E_{BC}.$$

И так далее, вплоть до

$$E_N(N) = E_{ABC\dots Q} = E(N) - E_1(N) - E_2(N) - \dots - E_{N-1}(N). \quad (2.45)$$

Описанная выше схема позволяет последовательно определить вклады многочастичных взаимодействий в рамках вариационного метода. Подчеркнем, что при записи энергии в виде конечной суммы (2.41) никаких аппроксимаций не делалось, т. е. точность нахождения многочастичных вкладов определяется точностью применяемого вариационного метода.

Нейтральные молекулы имеют в основном состоянии нулевой спин. Простейшей моделью системы с замкнутой электронной оболочкой является атом He. Первый расчет энергии системы из трех атомов был выполнен Розеном [40]. Рассматривалось взаимодействие трех атомов He в основных состояниях. Полная волновая функция бралась антисимметричной по всем электронам. Расчет проводился методом валентных связей, но без учета возбужденных состояний атомов He. Поэтому энергия системы находилась как диагональный матричный элемент гамильтониана на детерминанте из волновых функций трех атомов He. Возникающая в этой задаче неаддитивность обусловлена только эффектом обмена электронов, так как поляризационные взаимодействия не учитывались. Отношение энергии тройных взаимодействий к энергии парных поэтому экспоненциально убывает с расстоянием и имеет разный знак для рассмотренных Розеном треугольной и линейной конформаций. Согласно [40], при $RZ > 3a_0$ для равностороннего треугольника

$$\frac{E_3(3)}{E_2(3)} = \frac{E_{ABC}}{E_{AB} + E_{AC} + E_{BC}} = -1,15 \exp[-0,33(R_{AB} + R_{AC} + R_{BC})], \quad (2.46)$$

для линейного расположения

$$\frac{E_3(3)}{E_2(3)} = \frac{E_{ABC}}{E_{AB} + E_{AC} + E_{BC}} = 9,8 \exp[-0,66(R_{AB} + R_{AC} + R_{BC})]. \quad (2.47)$$

В дальнейшем проводились более точные расчеты систем $(\text{He})_3$ и $(\text{He})_4$ методом ССП МО ЛКАО с базисом по 15 гауссовых орбиталей на центр [41], а также с детерминантом из двукратно заполненных неортогональных локализованных орбиталей [42].

Результаты расчетов [41, 42] удовлетворительно согласуются друг с другом. В табл. IV.3 приведены относительные вклады многочастичных взаимодействий для двух конформаций $(\text{He})_4$ на

Таблица IV.3. Вклады многочастичных сил в систему $(\text{He})_4$ [42] (ат. ед.)

R	$E_2(4)$	$E_3(4)$	$E_4(4)$	$\frac{E_3(4)}{E_2(4)}, \%$	$\frac{E_4(4)}{E_2(4)}, \%$	$\frac{E_3(4) + E_4(4)}{E_2(4)}, \%$
<i>Тетраэдрическая конформация</i>						
2,0	0,81955	-0,27980	0,04553	34,1	14,8	29,1
2,5	0,25512	-0,06196	0,00663	24,3	10,7	21,7
3,0	0,07745	-0,01228	0,00089	15,8	7,2	14,7
<i>Квадратная конформация</i>						
2,0	0,58545	-0,09668	0,03974	16,5	39,0	10,1
2,5	0,17693	-0,01568	0,00464	8,9	29,6	6,2
3,0	0,05277	-0,00228	0,00050	4,3	21,9	3,4

близких расстояниях [42]. Трехчастичные силы отвечают притяжению для обеих конформаций, четырехчастичные — отталкиванию. Вклад четырехчастичных сил больше для квадратной конформации, однако суммарный вклад многочастичных сил для квадратной конформации меньше в связи с разными знаками трех и четырехчастичных сил. С увеличением расстояния между атомами He вклад многочастичных сил быстро падает и становится пренебрежимо малым уже при $R \geq 4,5a_0$ [38], т. е. на расстояниях, существенных в кристаллах.

Вклады многочастичных сил в системе четырех атомов для более тяжелых инертных газов Ar, Kr, Xe подробно проанализированы в книге Маргенау и Кестнера [22], пункт 5.2. Для обеих рассмотренных конформаций, тетраэдрической (T_d) и квадратной (D_{4h}), так же как и в случае $(\text{He})_4$, трехчастичные силы отвечают притяжению, четырехчастичные — отталкиванию. Однако их относительные вклады резко различаются для конформаций T_d и D_{4h} . В табл. IV.4 приведены результаты расчета для равно-

Таблица IV.4. Относительные вклады многочастичных взаимодействий в энергию четырехатомных кластеров [22]

	Симметрия T_d			Симметрия D_{2h}		
	$\frac{E_3}{E_2}, \%$	$\frac{E_4}{E_2}, \%$	$\frac{E_1}{E_3}, \%$	$\frac{E_3}{E_2}, \%$	$\frac{E_4}{E_2}, \%$	$\frac{E_1}{E_3}, \%$
(Ar) ₄	40	5,5	13,7	15	14,3	96,6
(Kr) ₄	42	7	16,7	15	15,5	103,3
(Xe) ₄	43	7,5	17,7	15	18	120

весных расстояний в кристаллах Ar, Kr и Xe. Для симметрии D_{4h} вклад четырехчастичных сил в случае Kr и Xe даже превосходит вклад трехчастичных. Однако к этим результатам надо относиться с большой осторожностью в связи с чрезвычайной упрощенностью принятой модели. Предполагалось, что во взаимодействии участвует только один электрон на атом, причем его волновая функция аппроксимировалась одной сферической гауссовой орбиталью. Полная волновая функция бралась в виде детерминанта из гауссовых орбиталей, т. е. расчет соответствовал первому порядку теории возмущений с учетом обмена, но с очень грубой аппроксимацией атомных волновых функций. Проведение расчета в более реалистическом приближении может качественно изменить результаты.

В этом отношении значительно более надежным, во всяком случае в области близких расстояний, является расчет кластера $(Xe)_4$, проведенный в работе [43] методом ССП МО ЛКАО с заданием 11 (9s, 2p) гауссовых функций на атом (на больших расстояниях на его результатах должен сказываться неучет дисперсионной энергии). Рассчитана была тетраэдрическая конформация в диапазоне расстояний от $3a_0$ до $8a_0$. Результаты расчета и вытекающие из них относительные вклады помещены в табл. IV.5. Обращает на себя внимание очень большой вклад трехчастичных взаимодействий. В диапазоне расстояний, существенных для образования кристалла¹⁾, трехчастичное притяжение превышает двухчастичное отталкивание. Именно трехчастичные силы стабилизируют тетраэдрический кластер в области расстояний $(4 \div 4,5)a_0$. В этой области трехчастичное притяжение превышает двух- и четырехчастичное отталкивание, что приводит к отрицательной полной энергии. Большая величина трехчастичного притяжения в системе $(Xe)_3$ получена и в последующей работе [38]. Столь большой вклад трехчастичных сил неожидан, в известных расчетах кластеров благородных газов подобная ситуация не встречалась. Достаточно велик и вклад четырехчастичных сил.

¹⁾ Расстояние между ближайшими атомами в металлическом бериллии составляет $4,32a_0$ в слое и $4,20a_0$ между слоями.

Таблица IV.5. Величина многочастичных взаимодействий в тетраэдрической конформации системы $(\text{Be})_4$ [43] (ат. ед.)

R	$E^{(4)}$	$E_2^{(4)} + E_1^{(4)}$	$E_3^{(4)}$	$\frac{E_2^{(4)}}{E_1^{(4)}}\%$	$\frac{E_3^{(4)}}{E_1^{(4)}}\%$	$\frac{E_2^{(4)}}{E_3^{(4)}}\%$	$\frac{E_2^{(4)} + E_3^{(4)}}{E_1^{(4)}}\%$
2,0	0,224820	-0,612350	0,222237	99,6	26,5	26,6	73,1
3,25	0,102271	-0,470964	0,175745	112,9	30,7	27,2	82,2
3,5	0,034972	-0,364511	0,133646	124,6	33,4	26,8	91,2
3,75	0,002603	-0,282997	0,096302	132,8	33,7	25,4	99,1
4,0	-0,008909	-0,219243	0,064606	135,0	30,8	22,8	104,2
4,5	-0,004919	-0,128004	0,023491	123,1	19,1	15,5	104,0
5,0	0,005251	-0,070991	0,007446	102,9	9,8	9,5	93,1
6,0	0,010714	-0,019117	0,001080	67,7	3,6	5,3	64,1
7,0	0,006206	-0,004528	0,000188	43,9	1,7	3,9	42,2
8,0	0,002531	-0,000956	0,000024	28,1	0,7	2,5	27,4

В окрестности расстояний $3a_0$ и $5a_0$, где двухчастичное отталкивание примерно компенсируется трехчастичным притяжением, именно четырехчастичные силы определяют общий отталкивательный характер потенциальной энергии. При увеличении расстояния относительный вклад многочастичных сил не уменьшается, как это имеет место в случае кластеров благородных газов, а проходит через максимум. Причем максимум этот имеет место как раз в области равновесных расстояний в кристалле бериллия. Учет корреляции, как было показано в работе [44], несущественно меняет стабильность комплекса $(\text{Be})_4$.

С целью выяснения вопроса, насколько столь большая величина неаддитивной энергии характерна для кластеров из щелочноземельных атомов, в работе [89] в том же приближении, что и в [43], был проведен расчет кластеров $(\text{Mg})_3$ и $(\text{Mg})_4$. Для $(\text{Mg})_3$ отношение трехчастичных взаимодействий к двухчастичным, так же как и для $(\text{Be})_3$, проходит через максимум, достигаемый для равностороннего треугольника при $R = 6,052a_0$. Однако величина отношения в максимуме составляет 39%, что в два раза меньше, чем для равносторонней треугольной конформации $(\text{Be})_3$, где доля трехчастичных взаимодействий составляет 77% [90]. Еще меньше доля четырехчастичных взаимодействий в $(\text{Mg})_4$ по сравнению с $(\text{Be})_4$. В тетраэдрическом кластере $(\text{Mg})_4$ она составляет 8% (для $(\text{Be})_4 \sim 31\%$). В результате кластер $(\text{Mg})_4$ является нестабильным. Подробное сравнительное рассмотрение этих систем см. в [89].

В обсуждавшихся выше работах неаддитивность исследовалась на примерах расчета систем из N атомов. Недавно опубликовано исследование неаддитивности в кластере, состоящем из

молекул, а именно расчет тримера воды $(\text{H}_2\text{O})_3$ для 27 различных конформаций [91]. Расчет проводился методом МО ЛКАО с устранением артефакта, появляющегося от расширения базиса при переходе от мономера к тримеру, по методике, описанной нами в пункте 2.2 гл. III. Для наиболее стабильной треугольной конформации с равными расстояниями между атомами О ($R_{\text{O-O}} = 5,59a_0$) расчет дал [91]:

$E_2(3)$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$E_3(3)$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$E_2(3)/E_3(3)$
-11,49	-1,24	10,8%

Найденная величина неаддитивности меньше, чем в случае кластеров $(\text{Be})_3$ и $(\text{Mg})_3$. Основной вклад в неаддитивность дают индукционные и обменные взаимодействия. Проведенный в [91] приближенный расчет индукционной энергии, как взаимодействия индуцированных диполей на связях одной молекулы с точечными зарядами на атомах двух других, дал для неаддитивной составляющей индукционной энергии значение $-0,63$ ккал/моль. Аналогичные оценки для $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ см. в работе [92].

Роль короткодействующих трехчастичных сил в кристаллах, образуемых атомами благородных газов, качественно исследовалась в работах Толпыго и Троицкой [45, 46] (относительно дальнедействующих сил см. [37]). В короткодействующих трехчастичных силах авторами [45, 46] были выделены составляющие, обязанные обменным эффектам, взаимной деформации электронных оболочек атомов, а также ортогонализации атомных волновых функций. Как показано в [45, 46], все эти три составляющие влияют на вид уравнений динамики решетки, изменяют фононный спектр кристалла.

Достаточно надежные результаты по влиянию неаддитивных сил на свойства одномерной цепочки были получены на примере цепочки $(\text{HF})_\infty$. Кристалл HF может быть приближенно смоделирован в виде совокупности не взаимодействующих одномерных цепей $(\text{HF})_\infty$, так как расстояния между цепями ($d_1 = 3,12 \text{ \AA}$, $d_2 = 3,20 \text{ \AA}$ [47]) существенно превышают расстояние между соседними молекулами в цепи ($R_{\text{HF}} = 2,49 \text{ \AA}$ [47, 48]). Поэтому довольно много расчетов посвящено бесконечным цепочкам $(\text{HF})_\infty$ [49—51, 15]. В работе Карпфена и Шустера [15] метод линейных комбинаций кристаллических орбиталей [52], являющийся обобщением метода МО ЛКАО, был применен к линейной цепочке $(\text{HF})_\infty$. Результаты расчета сведены в табл. IV.6. Как следует из таблицы, переход от димера к полимеру сопровождается значительными изменениями длин связей и силовых констант. Наличие

трансляционной симметрии в $(\text{HF})_\infty$ приводит к увеличению полярности связей Н—F, о чем свидетельствует уменьшение зарядов на атомах Н. Более чем в полтора раза увеличивается энергия стабилизации ΔE , определяемая для бесконечной цепочки как разность энергий элементарной ячейки и молекулы HF.

Итак, приведенные в этом пункте данные указывают на существенную неаддитивность межмолекулярных сил на близких и промежуточных расстояниях. Отсюда, конечно, не следует делать вывод о невозможности представления энергии многочастич.

Таблица IV.6. Сравнение теоретических и экспериментальных свойств в ряду $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_\infty$, кристалл HF [15]

Структура	R_{HF} , Å	R_{FF} , Å	f_{HF} , $\frac{\text{мдин}}{\text{Å}}$	q_{H}	ΔE , ккал/моль
$(\text{HF})_2$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{расчет} \\ \text{экспер.} \end{array} \right.$	0,919 —	2,704 $2,79 \pm 0,05$	9,23 —	0,512 —	-7,49 -6 ± 1
$(\text{HF})_\infty$, расчет	0,937	2,49	6,85	0,437	-11,79
Кристалл HF, эксперим.	0,950	2,49	$\left\{ \begin{array}{l} 6,52 \\ 5,24 \end{array} \right.$	—	—

f_{HF} — силовая постоянная связи Н — F, два значения для кристалла отвечают антисимметричной и симметричной модам; q_{H} — электронный заряд на атоме Н (в единицах заряда электрона), найденный из анализа заселенностей по Малликену. Для бесконечной цепи ΔE определяется как разность энергий элементарной ячейки и молекулы HF.

ной системы в виде суммы энергий парных взаимодействий. Как указывалось, в § 1, такое представление вполне возможно, только входящие в него парные взаимодействия будут не истинно парными, а эффективными. Изложению подобного подхода посвящен следующий пункт.

2.3. Неаддитивность и атом-атомная схема расчета. При рассмотрении взаимодействия сложных молекул очень заманчивым является представление энергии взаимодействия через сумму энергий парных взаимодействий атомов

$$E_{\text{int}}(R) = \frac{1}{2} \sum_{a, b} V_{ab}(r_{ab}), \quad (2.48)$$

так чтобы парные потенциалы $V_{ab}(r_{ab})$ обладали определенной степенью универсальности, например, в пределах данного гомологического ряда. Очевидно, что представление (2.48) включало бы не истинные парные энергии взаимодействия, а эффективные с параметрами, калиброванными по целому ряду физических свойств. После калибровки параметров атом-атомные потенциалы

могли бы переноситься без изменения для расчета взаимодействия других молекул рассматриваемого класса.

Впервые представление взаимодействия валентно несвязанных атомов (либо молекулярных групп) в виде суммы полуэмпирических парных потенциалов было предложено Хиллом [53] для нахождения конформаций молекулярных изомеров и потенциальных барьеров, их разделяющих. Независимо атом-атомная схема расчета была предложена Китайгородским [54] и развита им совместно с сотрудниками [55—60] для расчета свойств молекулярных кристаллов. В качестве атом-атомного потенциала Китайгородским был взят потенциал Букингема ($\text{exp} - 6$):

$$V_{ab}(r_{ab}) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r_{ab}}{r_0} \right) \right] - \left(\frac{r_0}{r_{ab}} \right)^6 \right\}, \quad (2.49)$$

но вместо зависимости от трех параметров: глубины ямы ϵ , крутизны отталкивающей части α и равновесного расстояния r_0 — была оставлена только зависимость от r_0 , остальные два параметра зафиксированы. Универсальный потенциал, предложенный первоначально Китайгородским [55, 56], имел следующий вид:

$$V_{ab}(r_{ab}) = 3,5 [8,6 \cdot 10^3 \exp(-13r_{ab}/r_0) - 0,04 (r_0/r_{ab})^6] \left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right]. \quad (2.50)$$

В последующих работах [57, 58] были уточнены некоторые численные коэффициенты. Потенциал (2.50) не только не зависит от типа взаимодействующих молекул, но и имеет одинаковую глубину потенциальной ямы для всех пар атомов. Тем не менее применение потенциала типа (2.50) в аддитивной схеме расчета (2.48) позволило в хорошем согласии с опытом определить взаимное расположение молекул в элементарной ячейке и теплоты сублимации кристаллов углеводов [57—59], провести анализ структурных классов и подклассов [60]. Вильямс [61] нашел параметры атом-атомного потенциала (2.49), подобрав их с помощью метода наименьших квадратов так, чтобы наилучшим образом описывалась теплота сублимации, константы упругости и кристаллическая структура ряда молекулярных кристаллов углеводов. Анализ возможностей атом-атомной схемы расчета содержится в недавно опубликованном обзоре Китайгородского [62].

Помимо расчетов молекулярных кристаллов метод атом-атомных потенциалов нашел широкое применение в конформационном анализе [63]. Здесь к потенциалу типа (2.49) добавляют энергию деформации валентных углов и так называемую торсионную энергию, связанную с отклонением внутримолекулярного взаимодействия от центрального. Моделирование взаимодействия валентно несвязанных атомов атом-атомными потенциалами позволяет находить равновесные конформации сложных молекул, разделяющие их барьеры и ряд других свойств. Оказалось, что

различные потенциалы могут приводить к точности, превышающей точность эксперимента. Так, расчет равновесных конформаций 85 алканов, проведенный в работе [64] с набором параметров Алигера [65] и с набором, предложенным авторами [64], значительно отличающимся от набора [65], дали для большинства молекул результаты, различающиеся в пределах экспериментальной погрешности. За несколькими исключениями, длины связей воспроизводятся с точностью 0,01 Å, углы — $1 \div 2^\circ$, теплоты образования ~ 1 ккал/моль.

Проведенный Рамачандраном [69] расчет конформаций пептидов и сахаров с потенциалами Китайгородского (2.55), Скотта—

Таблица IV.7. Два эквивалентных набора параметров атом-атомных потенциалов для кристаллов бромистого бензола [74], A в Å⁶·ккал/моль, B в ккал/моль (C в Å⁻¹)

	A	B	C
Br — C { I	730	78 500	3,37
{ II	421	118 000	3,57
Br — Br { I	4 580	149 000	3,14
{ II	7 830	64 300	2,78
Br — H { I	555	18 050	3,44
{ II	401	20 900	3,55

Шерага [66] и Флори [67] показал, что для пептидов все три потенциала дают удовлетворительные результаты. Насколько эти три потенциала различно ведут себя в существенной для равновесных конформаций области расстояний 2,2 ÷ 3,8 Å, наглядно видно из рис. 2.12, приведенного в книге Дашевского [63]. Для сахаров наилучшее согласие с опытом дал наиболее идеализированный потенциал Китайгородского.

С 1961 г. было предложено большое количество различных параметризаций атом-атомных потенциалов [55—58, 61, 64—72]. В большинстве работ используются потенциалы Букингема либо Леннарда-Джонса. Для нахождения параметров привлекают различные экспериментальные свойства. Дисперсионный коэффициент перед r^{-6} часто находят по полумпирическим формулам Лондона (2.44) гл. I или Слейтера — Кирквуда (2.46) гл. I. Использование различных экспериментальных данных и подходов приводит к существенно различным потенциалам для одних и тех же пар атомов. Более того, наборы параметров могут получаться разными при удовлетворении одним и тем же экспериментальным данным, так как процедура подгонки параметров неоднозначна.

В работе [74] была проведена тщательная подгонка параметров в потенциале Букинггема

$$V_{ab}(r_{ab}) = -Ar_{ab}^{-6} + B \exp(-Cr_{ab}) \quad (2.51)$$

по теплотам сублимации, равновесным параметрам решетки и частотам колебаний решетки для кристаллов бромзамещенных бензола. Было найдено два различных набора параметров (табл. IV.7), одинаково хорошо описывающих совокупность экспериментальных данных.

На рис. IV.3 приведены потенциалы Китайгородского [57], Вильямса [61] и Полтева [72] для пар С—С и Н—Н. Несмотря на различия в положении и глубине минимума, в крутизне спада,

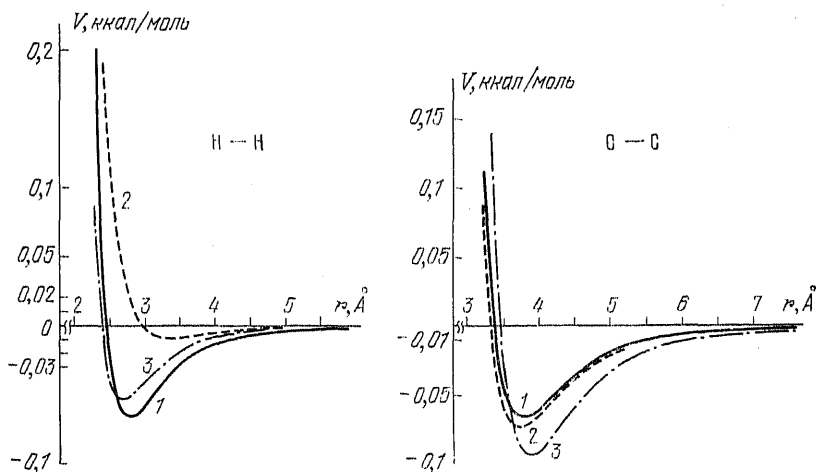


Рис. IV.3. Атом-атомные потенциалы Китайгородского [57] (1), Вильямса [61] (2) и Полтева [72] (3).

все три потенциала удовлетворительно передают геометрию и энергию сублимации кристаллической решетки углеводородов. Это указывает не только на слабую чувствительность исследуемых свойств кристалла к виду потенциала, но и на нефизичность самих атом-атомных потенциалов, роль которых сводится к вспомогательным функциям в расчете; по этому поводу см. также работу [73].

Истинные атом-атомные потенциалы должны зависеть от строения молекулы, так как в разных молекулах электронная оболочка атома искажается по-разному. Эффект искажения отнюдь не пренебрежим, он в значительной степени определяет специфику химической связи. Это означает, что параметры атом-атомных потенциалов нельзя связывать с тем или иным физическим свой-

ством, так как на величину параметров влияет совокупность всех свойств, по которым проводится подгонка. Например, коэффициент перед членом r^{-6} отнюдь не должен равняться дисперсионной постоянной C_6 (ср. обсуждение эмпирического потенциала Ar—Ar в конце § 1 этой главы). Так обстоит дело, если все параметры атом-атомного потенциала подгоняются. В ряде работ с целью уменьшения количества подгоночных параметров коэффициент перед r^{-6} фиксируют, вычислив его по какой-нибудь полуэмпирической формуле для C_6 . В таких случаях надо иметь в виду, что значение такого параметра не является оптимальным.

Необходимо отметить, что успешное применение метода атом-атомных потенциалов для нахождения оптимальной упаковки молекул в кристалле имеет место, когда исходят из заданных симметрии кристалла и размеров элементарной ячейки. Равновесная упаковка при этом оказывается малочувствительной к форме потенциала. Существенным является лишь положение минимума потенциала. Именно поэтому универсальный однопараметрический потенциал Китайгородского (2.50) оказался вполне удовлетворительным для определения геометрических параметров структуры.

Выбор правильной симметрии кристалла часто оказывается за пределами точности метода атом-атомных потенциалов. Так, моноклиническая модификация бензола, согласно атом-атомной схеме, получается при всех давлениях более устойчивой, чем ромбическая, в то время как в эксперименте моноклиническая фаза наблюдается лишь при давлениях свыше 12 кбар. [62].

В потенциале Букингема (2.49) нет члена, обусловленного прямыми электростатическими взаимодействиями. Такие члены в атом-атомную схему расчета могут быть введены только в виде суммы кулоновских взаимодействий зарядов на атомах, получаемых в том или ином приближении квантовохимического расчета. Согласно Китайгородскому [59, 62], ввиду малости вклада электростатических взаимодействий в энергию молекулярных кристаллов (во всяком случае кристаллов углеводородов) и неопределенности самой концепции зарядов на атомах, кулоновские члены лучше не вводить. Вильямс, первоначально тоже исходивший из обменной и дисперсионной энергий [61], в последующей работе [75] привел доводы в пользу включения в расчет также и кулоновской энергии.

Если в случае кристаллов вопрос введения кулоновской энергии в атом-атомную схему расчета может быть предметом дискуссии, то в случае расчетов димеров необходимость добавления энергии прямого электростатического взаимодействия довольно очевидна. Дело в том, что используемые потенциалы Букингема или Леннарда-Джонса, калиброванные по кристаллическим либо равновесным молекулярным конформациям, всегда имеют ми-

нимум. Сумма таких потенциалов может дать только стабильную потенциальную кривую $E_{\text{int}}(R)$. Следовательно, в отсутствие электростатических членов мы никогда не получим для димера отталкивательной потенциальной кривой. Между тем при определенных взаимных ориентациях мономеров прямые электростатические взаимодействия могут приводить к отталкиванию и дестабилизировать комплекс. Расчет *ab initio* димера этилена [76] показал (см. табл. III.12), что в параллельной конформации I квадруоль-квадруольные и гексадекуоль-гексадекуольные взаимодействия имеют положительный знак, что и определяет отсутствие минимума у потенциальной кривой димера $(C_2H_4)_2$ для данной конформации. Ясно, что потенциал Букингема не может аппроксимировать подобную кривую. Однако добавление в работе [77] электростатического члена к потенциалам Вильямса [61] тоже не привело к отталкивательной кривой: для параллельной конформации этилена был получен глубокий минимум. Последний результат показывает, что применение атом-атомных потенциалов, калиброванных по кристаллическим свойствам, к димерам может приводить к качественно неверным результатам. Этот вывод подтверждается также данными работы [78], где показано, что применение атом-атомных потенциалов Вильямса к расчету димера бензола предсказывает в качестве более устойчивой конформацию из двух параллельных колец с симметрией D_{4h} в противоречии с экспериментальным «кристаллическим» расположением молекул бензола в элементарной ячейке.

Помимо отсутствия электростатического взаимодействия, в обсуждаемых выше атом-атомных потенциалах отсутствует зависимость от валентного состояния атома, т. е. не учитывается специфика влияния на атом различного химического окружения. Обменное взаимодействие существенно неаддитивно. Разбиение этой неаддитивной величины на аддитивные слагаемые должно зависеть от химического строения взаимодействующих молекул. Такой подход был проведен в работах [66, 71, 72], где атом-атомные потенциалы строились с учетом валентного состояния атома. В этих работах учитывалось и непосредственное электростатическое взаимодействие, которое бралось в виде кулоновского взаимодействия зарядов на атомах. Последние находились с помощью полуэмпирических квантовохимических методов с последующей коррекцией. Так, в работе Полтева [72] в качестве атом-атомного потенциала был взят потенциал Леннарда-Джонса, дополненный кулоновским и индукционным взаимодействиями. Коэффициент перед r^{-6} не варьировался, а находился по формуле Слейтера — Кирквуда (см. (2.46) гл. I). Единственным варьируемым параметром в атом-атомном потенциале было взято равновесное расстояние r_0 , подгонка которого осуществлялась по сублимации восьми гетероциклических кристаллов: пиразина, пирамидаина,

цитозина и др. Атомы различались в зависимости от химического окружения в молекуле. Так, выделялось три типа атомов азота: азот аминогруппы, кольцевой азот, к которому присоединен водород, азот пиразина; атомы водорода подразделялись на два типа: участвующие в образовании водородной связи и не участвующие. Заряды на атомах вычислялись по методу Хюккеля для π -электронов и методу Дель Рэ для σ -электронов. Дальнейшего улучшения в подобного рода расчетах следует ожидать при замене полуэмпирических зарядов на атомах моделью точечных зарядов (такой подход уже реализован в [79]) и при независимом варьировании дисперсионного коэффициента.

Атом-атомная схема расчета была распространена также на соединения с водородной связью, см. соответствующий раздел в книге Дашевского [63]. В работах [80—82] в хорошем согласии с рентгенографическими данными была определена упаковка большого ряда аминокислот. Применение метода атом-атомных потенциалов в задачах адсорбции подробно освещено в [9].

До сих пор речь шла о потенциалах, параметры в которых находятся из сравнения с экспериментальными данными. В работах Клементи с сотрудниками [83—85] было предложено использовать атом-атомные потенциалы для аппроксимации теоретической потенциальной кривой, полученной методом ССП МО ЛКАО:

$$E_{\text{int}}^{\text{SCF}}(R) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{a, b} V_{ab}^{\alpha\beta}(r_{ab}), \quad (2.52)$$

где индексы a, b нумеруют атомы молекул A и B соответственно, α, β различают тип атома в зависимости от его химического окружения. Атом-атомный потенциал выбирается в виде потенциала Леннарда-Джонса (12—6), дополненного кулоновским членом:

$$V_{ab}^{\alpha\beta}(r_{ab}) = -\frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{r_{ab}^6} + \frac{B_{ab}^{\alpha\beta}}{r_{ab}^{12}} + C_{ab}^{\alpha\beta} \frac{q_a^{\alpha} q_b^{\beta}}{r_{ab}}, \quad (2.53)$$

где q_a^{α} — заряды на атомах, находимые в методе ССП, $A_{ab}^{\alpha\beta}$, $B_{ab}^{\alpha\beta}$, $C_{ab}^{\alpha\beta}$ — варьируемые параметры. Деление атомов на классы проводилось очень детально, с учетом валентного состояния атома в молекуле и величины заряда q на атоме. В работе [83] были найдены потенциалы (2.53) для взаимодействия 21 аминокислоты с водой. В аминокислотах выделено 23 типа атомов. В результате для описания потенциальных кривых взаимодействия аминокислот с водой (2 класса атомов) авторы нашли 46 атом-атомных потенциалов, для чего потребовалось подобрать $46 \times 3 = 138$ параметров. Для уменьшения линейной зависимости между параметрами на каждый параметр выбиралось от 15 до 20 точек теоретических потенциальных кривых, находимых для различных ори-

ентаций. Атом-атомное представление было найдено также для взаимодействия четырех оснований ДНК с водой [84] и других биологически важных систем (см. [85]). Подробное обсуждение излагаемого подхода содержится в работе [94]. Целью аналитической аппроксимации (2.52) является ее последующее использование в машинных расчетах методом Монте-Карло (см. расчет структуры раствора ДНК в воде [86]).

В работе [93] было предложено проводить подгонку параметров в атом-атомном потенциале типа Клементи ($\exp - 6-4$) в два этапа. Вначале подгонка проводится по значениям энергии взаимодействия, вычисленным в первом и втором порядках теории возмущений. При этом параметры обменного члена в атом-атомном потенциале подгоняются по $E_{\text{int}}^{(1)}$, параметры дисперсионного — по $E_{\text{int}}^{(2)}$. Это приводит к существенному уменьшению количества одновременно подгоняемых параметров. Входящие в кулоновский член заряды на атомах не варьируются, а подбираются из условия наилучшего согласия с известными данными по мультипольным моментам молекулы. Найденные таким путем параметры атом-атомных потенциалов используются далее как исходные при подгонке к потенциальным кривым, полученным в методе МО ЛКАО.

В заключение этого пункта отметим, что в рамках аддитивного подхода вместо метода атом-атомных потенциалов может быть развита смешанная расчетная схема, базирующаяся на теоретических расчетах взаимодействия связей и точечных зарядов и полуэмпирических расчетах обменного взаимодействия. В этой схеме дисперсионные и индукционные взаимодействия могут находиться по методу взаимодействия связей Амоса — Криспина (пункт 3.2 гл. II), а электростатические взаимодействия — как взаимодействия точечных зарядов Холла — Шипмена (пункт 3.3 гл. II). Обменные взаимодействия естественно аппроксимировать в виде суммы экспонент

$$E_{\text{ex}} = \sum_{a, b} b_{ab} \exp(-ar_{ab}), \quad (2.54)$$

где r_{ab} — расстояние между атомами либо между точечными зарядами, как это предлагается в [87]. Возможно альтернативное представление для обменной энергии через квадраты интегралов перекрывания [88]:

$$E_{\text{ex}} = \sum_{a, b} \sum_{\mu, \nu} \frac{c_{ab} s_{a\nu, b\mu}^2}{r_{ab}}, \quad (2.55)$$

где c_{ab} — подгоночные параметры, а $s_{a\nu, b\mu}$ — интегралы перекрывания орбитали ν на атоме a с орбиталью μ на атоме b .

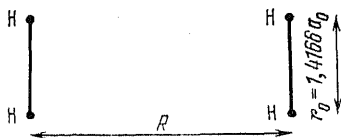
Еще одно заключительное замечание. Встречаемое иногда в работах по атом-атомному методу утверждение (см., например,

[62]), что квантовая механика обосновывает атом-атомную схему расчета благодаря выполнению приближения Борна — Оппенгеймера (адиабатическое приближение), основано на недоразумении. Адиабатическое приближение позволяет рассматривать движение электронов при неподвижных ядрах и, следовательно, локализует только ядра, а не электроны отдельных атомов. Электронная плотность в молекулах в значительной степени делокализована и не сводится к сумме атомных электронных плотностей. Таким образом, теоретического обоснования метода атом-атомных потенциалов (тем более универсальных) квантовая механика не содержит. Обоснование метода носит чисто утилитарный характер: совпадение рассчитываемых и экспериментальных свойств.

2.4. Влияние химической связи на неаддитивность атом-атомных взаимодействий. В предыдущем пункте описаны аддитивные схемы расчета межмолекулярных взаимодействий, в которых неаддитивность включена в параметры атом-атомных потенциалов. Поскольку молекула является не простой суммой атомов, а результатом их взаимодействия, представляет интерес выяснить, какие факторы химической связи вносят наибольший вклад в отклонение энергии межмолекулярного взаимодействия от суммы атом-атомных энергий, если вычислять последние в отсутствие химической связи.

При построении молекулярной волновой функции необходимо учитывать следующие три фактора, связанные с образованием химической связи: а) изменение параметров атомных орбиталей вследствие электростатического взаимодействия окружающих атомов; б) обменное взаимодействие, определяемое величиной перекрытия атомных волновых функций и связанное с антисимметричностью молекулярной волновой функции; в) смешивание атомных волновых функций, выражающееся в примеси к волновой функции основного атомного состояния волновых функций возбужденных атомных состояний. Все эти три фактора влияют на величину взаимодействия атомов, принадлежащих разным молекулам.

Анализ влияния химической связи на величину неаддитивности удобно провести на простейшем примере взаимодействия двух молекул H_2 в состоянии с полным электронным спином димера $S = 0$. Приведем результаты расчета ¹⁾ прямоугольной конфигурации димера $(H_2)_2$:



¹⁾ Приведенные ниже результаты получены совместно с О. В. Родимовой.

Расчет проводился методом валентных связей в диапазоне расстояний $R = 5 \div 10 a_0$ с последовательным учетом всех трех вышеперечисленных факторов. На каждом атоме задавалась одна слейтеровская $1s$ -орбиталь. В качестве оператора взаимодействия был взят кулоновский оператор, т. е. учитывались все мультиполи. Поскольку расчет проводился вариационным методом, трех- и четырехчастичные взаимодействия находились по расчетной схеме (1.4) — (1.6).

Расчет проводился в четырех последовательных приближениях:

1°. Учитывается только оптимизация параметров атомных орбиталей, волновая функция выбирается в виде несимметризованного произведения атомных $1s$ -орбиталей.

2°. Учитываются обменные взаимодействия внутри молекул. В качестве волновых функций берутся произведения функций Гайтлера — Лондона с оптимизированными экспонентами.

3°. Добавляется учет межмолекулярного обмена. Волновая функция приближения 2° антисимметризуется.

4°. Учет антисимметричных возбужденных состояний на $1s$ -орбиталях, точнее — полный учет взаимодействия ковалентных структур с $S = 0$ на заданном базисе. Всего таких структур 20.

Решение определяется секулярным уравнением 20-го порядка с оптимизацией показателей экспонент.

На рис. IV.4 и IV.5 приведены абсолютные и относи-

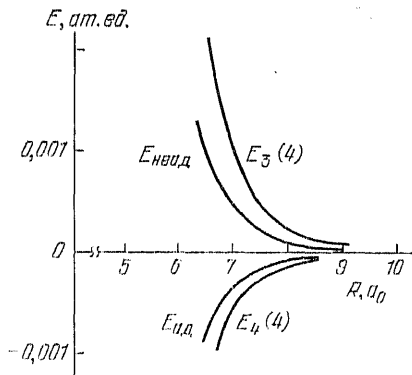


Рис. IV.4. Энергия многочастичных взаимодействий в прямоугольной конформации димера $(H_2)_2$, найденная методом валентных связей.

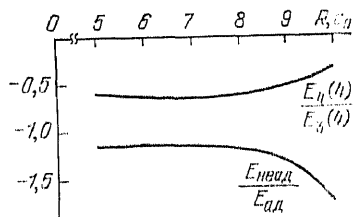


Рис. IV.5. Относительные вклады многочастичных взаимодействий в прямоугольной конформации димера $(H_2)_2$, найденные методом валентных связей.

тельные вклады неаддитивной части энергии взаимодействия в димере, рассчитанные с учетом взаимодействия 20 ковалентных структур, т. е. в приближении 4°. $E_{ад}$ равняется сумме парных взаимодействий атомов H, принадлежащих разным молекулам, что и составляет аддитивную часть энергии взаимодействия, $E_{неад} = E_3(4) + E_4(4)$. Картина, подобная приведенной на рис. IV.4 и IV.5,

имеет место во всех четырех рассчитанных приближениях. На величину неаддитивной энергии более всего влияет учет внутримолекулярных обменных взаимодействий. Отношение $E_{\text{неад}}$ к $E_{\text{ад}}$ составляет ~ 1 в широкой области расстояний. Примерное постоянство вклада неаддитивных сил на больших расстояниях не должно удивлять, так как в данной задаче неаддитивные силы обусловлены главным образом взаимодействием соседних атомов в молекуле, расстояние между которыми зафиксировано.

Трех- и четырехчастичные силы имеют разный знак, причем трехчастичные отвечают отталкиванию, а четырехчастичные — притяжению, в противоположность ситуации, имеющей место для атомов благородных газов и Be (см. пункт 2.2). Суммарная неаддитивная энергия имеет отталкивательный характер. Так как межмолекулярные двухчастичные силы отвечают притяжению, неаддитивная энергия ослабляет это притяжение.

Приведенные результаты указывают на важность неаддитивных взаимодействий, проистекающих от химической связи, для всех рассчитанных расстояний. Представляет несомненный интерес проанализировать, в какой степени эта неаддитивность влияет на параметры атом-атомных потенциалов.

Глава V

НАХОЖДЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТА

§ 1. Полуэмпирические модельные потенциалы

При решении задач, требующих знания потенциалов межмолекулярного взаимодействия, широко используются простые модельные потенциалы с параметрами, находимыми из эксперимента. Простая форма потенциала облегчает аналитическое решение задачи. При этом вид потенциала, как правило, основывается на теоретических представлениях о наиболее важных вкладах для рассматриваемого типа взаимодействий. В последние годы в связи с развитием электронно-вычислительной техники стали использоваться и более сложные потенциалы с большим числом параметров. В данном параграфе мы приведем наиболее часто применяемые парные потенциалы.

1.1. Модельные потенциалы с твердой сферой. Простейшей моделью атома является жесткая, непроницаемая сфера. Ее описывает потенциальная функция (рис. V.1, а)

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma, \end{cases} \quad (1.1)$$

σ — радиус сферы. Этот потенциал широко используется в тех задачах, где достаточно качественное исследование. Так, при изу-

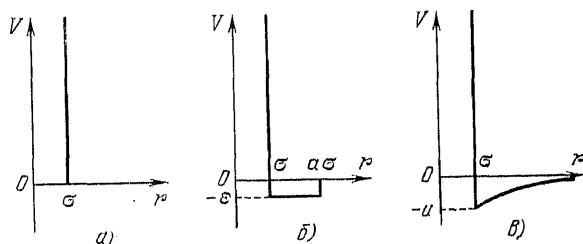


Рис. V.1. Потенциалы с твердой сферой.

ченим образования каскадов смещения атомов при облучении твердых тел применение потенциала (1.1) позволяет оценить по порядку величины количество смещений атомов и их энергетическое распределение. В данной задаче параметр σ может рассматриваться как функция энергии бомбардирующих твердое тело частиц. Несмотря на свою идеализацию, потенциал (1.1) оказался очень полезен и при исследовании жидкого состояния.

Часто к потенциалу твердой сферы добавляется часть, связанная с притяжением. В наиболее простой форме это прямоугольная яма глубиной ε и шириной σ ($a = 1$) (рис. V.1, б):

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\varepsilon, & \sigma \leq r \leq a\sigma, \\ 0, & r > a\sigma \end{cases} \quad (1.2)$$

Преимуществом потенциала (1.2) по сравнению с (1.1) является наличие двух параметров: a и σ , что увеличивает его гибкость при подгонке под экспериментальные данные.

Другим потенциалом, более реалистично сочетающим модель жесткой сферы с притяжением, является так называемый потенциал Сюзерленда ($\infty - 6$) (рис. V.1, в):

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -u(\sigma/r)^6, & r > \sigma, \end{cases} \quad (1.3)$$

u — величина притяжения при $r = \sigma$.

1.2. Потенциал Леннарда-Джонса. Общей формой этого потенциала является

$$V(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}. \quad (1.4)$$

Потенциал был предложен Леннардом-Джонсом [1] первоначально для исследования термодинамических свойств инертных газов, в частности виральных коэффициентов. В дальнейшем он широко применялся к исследованию различных систем. Наиболее часто использовался так называемый потенциал (12—6), записанный в форме

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.5)$$

где ε — глубина потенциальной ямы, σ — значение r , при котором $V(r) = 0$ (рис. V.2). Точка минимума отвечает $r_m = 2^{1/6}\sigma$. Член, описывающий притяжение, отвечает дисперсионному диполь-дипольному взаимодействию. Отталкивание также аппроксимируется степенным членом. Выбор степени 12 обусловлен математическим удобством. В табл. V.1 приведены значения параметров σ и ε/k для инертных атомов [2].

Несмотря на то, что ближайший эквивалент потенциала (12—6) — потенциал Букингема ($\exp - 6$) является теоретически более обоснованным, потенциал Леннарда-Джонса из-за большего математического удобства широко применялся в расчетах вириальных коэффициентов, коэффициентов переноса и во многих других задачах. Степень в отталкивательном члене в (1.4) варьировалась в разных задачах в пределах от $n = 12$ до $n = 25$.

1.3. Модификации потенциала Леннарда-Джонса.

Потенциал (12—6—4). Член, пропорциональный r^{-6} , является ведущим в дисперсионной энергии взаимодействия нейтральных систем. При взаимодействии ионов с нейтральными молекулами (атомами) определяющий член индукционной энергии $\sim r^{-4}$. В связи с этим Мейсоном и Шампом [3] был предложен потенциал (12—6—4), моделирующий взаимодействие ионов с нейтральными объектами:

$$V(r) = 2\varepsilon \left[(1 + \gamma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2\gamma \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 \right]. \quad (1.6)$$

Параметр γ характеризует относительное влияние члена $\sim r^{-6}$. При $\gamma = 1$ потенциал (12—6—4) переходит в потенциал (12—6), при $\gamma = 0$ — в потенциал (12—4).

Таблица V.1. Типичные значения σ и ε/k для потенциала Леннарда-Джонса в случае инертных атомов [2]

	He — He	Ne — Ne	Ar — Ar	Kr — Kr	Xe — Xe
$\sigma, \text{ \AA}$	2,556	2,749	3,405	3,60	4,10
$\varepsilon/k, \text{ K}$	10,22	35,60	119,8	171,0	221,0

Потенциал (m — 6 — 8). Клейн и Хенли [4, 5] добавили диполь-квадрупольный член к потенциалу Леннарда-Джонса, а также сделали степень m в отталкивательном члене варьруемым параметром. Потенциал Клейна — Хенли

$$V(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^6} - \frac{C}{r^8} \quad (1.7)$$

содержит 4 параметра: m , A , B и C . Частным видом (1.7), использованным в работе авторов [4], является

$$V(r) = \varepsilon \left[\frac{6 + 2\gamma}{m - 6} \left(\frac{r_m}{r} \right)^m - \frac{m - \gamma(m - 8)}{m - 6} \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 - \gamma \left(\frac{r_m}{r} \right)^8 \right]. \quad (1.8)$$

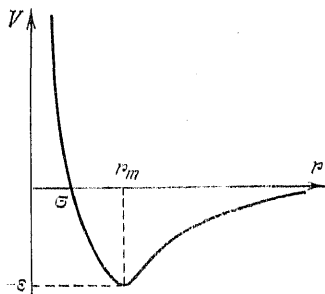


Рис. V.2. Потенциал Леннарда-Джонса.

Параметрами в этом потенциале являются m , γ , ε и r_m ; ε — глубина потенциальной ямы, r_m — положение минимума. При $\gamma = 0$ (1.8) переходит в

$$V(r) = \varepsilon \left[\frac{6}{m-6} \left(\frac{r_m}{r} \right)^m - \frac{m}{m-6} \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.9)$$

Потенциал (1.9) при взятии $m = 12$ и учете равенства $r_m = 2^{1/6} \sigma$ переходит в потенциал Леннарда-Джонса (12—6).

Потенциал (1.8) оказался достаточно гибким для описания с одним и тем же набором параметров равновесных свойств и коэффициентов переноса в одноатомных газах. Для благородных газов было найдено [5], что оптимальными являются значения $m = 11$ и $\gamma = 3$. Различные параметризации потенциала (1.8) обсуждаются в работе [6], там показано, что он хорошо описывает данные по теплопроводности благородных газов.

Потенциал Кихары. В ряде задач необходимо учитывать размер молекул. К их числу относятся задачи, связанные с упаковкой молекул в кристаллической решетке и в жидкости, приведенные уравнения состояния [7] и др. Кихара [8, 9] предложил модификацию потенциала Леннарда-Джонса, учитывающую размер молекулы. Каждая молекула, по Кихаре, представляется некоторым выпуклым жестким телом вращения, а расстояние в межмолекулярном потенциале берется между поверхностями этих тел. Потенциал Кихары имеет следующий вид:

$$V(\rho) = \varepsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right], \quad (1.10)$$

где ρ — наименьшее расстояние между «поверхностями» взаимодействующих молекул при данной конформации. Подчеркнем, что ρ — расстояние между ближайшими точками молекул и поэтому зависит как от расстояния r между центрами масс молекул, так и от размеров и взаимного расположения молекул. При усреднении по ориентациям молекул

$$\rho = r - \frac{1}{2} (\bar{l}_a + \bar{l}_b), \quad (1.11)$$

где \bar{l}_a , \bar{l}_b — средние диаметры молекул, определяемые из экспериментальных данных по диффузии либо по другим теплофизическим свойствам [9]. Значение ρ_0 отвечает минимуму потенциальной кривой, ε — глубина потенциальной ямы.

Таблица V.2. Значения параметров потенциала Кихары для пар из одинаковых молекул [9]

Молекулы	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	CF ₄	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
ρ_0 , Å	2,81	3,37	3,36	3,15	3,25	4,20	3,60
ε/k , К	39,4	124	309	226	368	256	740

Значения параметров потенциала (1.10) для ряда молекул приведены в табл. V.2. Параметры потенциала взаимодействия разных молекул могут быть найдены через параметры парных потенциалов одинаковых молекул по приближенным равенствам [10]

$$\rho_0^{AB} = 1/2 (\rho_0^{AA} + \rho_0^{BB}), \quad \varepsilon^{AB} = [\varepsilon^{AA}\varepsilon^{BB}]^{1/2}. \quad (1.12)$$

Потенциал (1.10) с параметрами из табл. V.2 использовался Кихарой [9] для определения энергии связи и параметров решетки молекулярных кристаллов. Синаноглу [11] применил потенциал Кихары к исследованию межмолекулярных взаимодействий в жидкостях.

1.4. Потенциал Букингема. Модельный потенциал, предложенный в 1938 г. Букингемом [12], включает члены с притяжением за счет дисперсионного диполь-дипольного взаимодействия ($\sim r^{-6}$) и диполь-квадрольного ($\sim r^{-8}$). Член с отталкиванием аппроксимируется экспонентой

$$V(r) = Ae^{-Br} - \frac{\lambda}{r^6} - \frac{\lambda'}{r^8}. \quad (1.13)$$

По сравнению с потенциалом Леннарда-Джонса эта форма более сложна для математической обработки в связи с наличием одновременно экспоненциальной и степенной зависимостей, в то же время она более реалистична физически. Потенциал (1.13) содержит 4 параметра.

Вместо (1.13) часто употребляют так называемый *модифицированный потенциал Букингема* ($\exp - 6$):

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{1-6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}, \quad (1.14)$$

где ε — глубина потенциальной ямы, r_m — значение координаты в минимуме, α характеризует крутизну экспоненциального отталкивания. Этот потенциал получил широкое применение; так, он является основным в методе атом-атомных потенциалов [13—16], аппроксимирующем потенциал межмолекулярного взаимодействия суммой атом-атомных взаимодействий.

Недостатком потенциала Букингема является неверное поведение при малых r : потенциал имеет ложный максимум и при $r \rightarrow 0$ обращается в $-\infty$ (рис. V.3). Поскольку r_{\max} очень мало, простейшим путем, ликвидирующим указанный недостаток, является введение при $r < r_{\max}$ жесткой сферы:

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_{\max}, \\ (1.13) \text{ либо } (1.14), & r > r_{\max}. \end{cases} \quad (1.15)$$

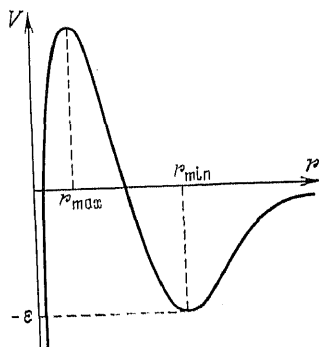


Рис. V.3. Потенциал Букингема.

В большом количестве задач вся область определения потенциала при малых r несущественна. В таких случаях удобно пользоваться простым потенциалом ($\exp - 6$). Отметим, что отсутствие в (1.14) члена $\sim r^{-8}$, учитывающего диполь-квадрупольное взаимодействие, легко может быть компенсировано небольшим изменением параметра α .

1.5. Модификации потенциала Букингема. Существует целый ряд модификаций потенциала Букингема с правильным поведением при $r \rightarrow 0$. В данном пункте мы приведем несколько таких модификаций.

В потенциале, известном как *потенциал Букингема — Корнера* [17], нереальное поведение при малых r устраняется добавлением к членам, содержащим обратные степени r , экспоненциального множителя:

$$V(r) = \begin{cases} A \exp \left[\alpha \frac{r}{r_m} \right] - \left(\frac{\lambda}{r^6} + \frac{\lambda'}{r^8} \right) \exp \left[-4 \left(\frac{r_m}{r} - 1 \right)^3 \right], & r < r_m, \\ A \exp \left[-\alpha \frac{r}{r_m} \right] - \left(\frac{\lambda}{r^6} + \frac{\lambda'}{r^8} \right), & r \geq r_m; \end{cases} \quad (1.16)$$

здесь

$$A = [-\varepsilon + (1 + \beta) (\alpha/r_m^6)] e^\alpha, \\ \lambda = \varepsilon \alpha^6 / [\alpha (1 + \beta) - 6 - 8\beta], \quad \lambda' = \beta r_m^2 \lambda,$$

α , ε и r_m имеют тот же смысл, что и в случае потенциала (1.14); β является отношением вклада, пропорционального r^{-8} , к вкладу, пропорциональному r^{-6} , в точке $r = r_m$.

Авторами работы [18] был предложен потенциал типа потенциала Букингема — Корнера, но включающий члены с дисперсионным взаимодействием вплоть до r^{-10} . В качестве коэффициентов при них брались не свободно варьируемые параметры, а дисперсионные константы C_6 , C_8 , C_{10} . Для смесей благородных газов *потенциал Альрикса — Пенко — Скоула* имеет следующий вид:

$$V(r) = \begin{cases} A \exp(-ar) - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) \exp \left[- \left(1,28 \frac{r_m}{r} - 1 \right)^2 \right], & r < 1,28r_m, \\ A \exp(-ar) - \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right), & r \geq 1,28r_m. \end{cases} \quad (1.17)$$

При малых r дополнительная экспонента подправляет потенциал, при больших r потенциал (1.17) переходит в теоретическое выражение для дисперсионной энергии.

Исследование влияния различных параметризаций потенциала (1.17) на термодинамические свойства смесей благородных газов проведено в работе [19], там же дано сравнение с другими модельными потенциалами. Как показано в работе [19а], небольшая подгонка коэффициентов в потенциале (1.17) для He—He позволила воспроизвести в пределах экспериментальных погрешностей все известные кинетические характеристики при $T > 100$ К. Второй вириальный коэффициент для He воспроизводится при этом в диапазоне температур $1,5 \div 1475$ К.

В работах [19б] обменная часть потенциала (1.17) представлена в однопараметрическом виде через энергию перекрытия. Согласно [19в], такой однопараметрический потенциал очень хорошо передает все известные свойства Ar—Ar.

Вместо введения дополнительной экспоненты, как это сделано в потенциалах (1.16) и (1.17), стремление $V(r)$ к $-\infty$ при $r \rightarrow 0$ может быть устранено умножением экспоненциального члена отталкивания на r^{-n} . В результате дисперсионный член перестает быть доминирующим при малых r . Такая процедура с потенциалом Букингема (exp—6) приводит к потенциалу Карра—Кополова [20]:

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{\alpha} (\alpha + 6) \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \left\{ \frac{6}{\alpha + 6} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - 1 \right\}. \quad (1.18)$$

Еще один способ устранения расходимости в дисперсионных членах при $r \rightarrow 0$ состоит во введении в знаменатель небольшой константы. Такого рода подход был осуществлен Баркером и Помпом [21], потенциал которых имеет следующий вид:

$$V(r) = \varepsilon \left\{ \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] \sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{r}{r_m} - 1 \right)^i - \left[\frac{C_6}{r^6 + \delta} + \frac{C_8}{r^8 + \delta} + \frac{C_{10}}{r^{10} + \delta} \right] \right\}. \quad (1.19)$$

Параметры α , ε , r_m имеют обычный смысл, параметр δ введен для устранения расходимости при $r \rightarrow 0$. Член с экспоненциальным отталкиванием умножается на относительно медленно изменяющийся полином от r , позволяющий лучше аппроксимировать отталкивательную ветвь потенциала.

Потенциал (1.19) многопараметрический, поэтому его использование предполагает расчеты на ЭВМ. Потенциал (1.19) был применен к исследованию свойств аргона в кристаллическом [22] и жидком [23] состояниях, а также других инертных атомов [24, 6].

В табл. V.3 приведены значения параметров потенциала (1.19) для двух параметризаций (обозначим соответствующие им потенциалы $V_{ВР}$ и $V_{ВВ}$), а также значения ε и r_m для линейной

Таблица V.3. Значения параметров потенциала Баркера—Помпа для аргона

	Параметризация по [19], V_{BP}	Параметризация по [20], V_{BB}	V_{BFW} [23]
ϵ/k , К	147,70 ¹	140,235	142,095
r_m , Å	3,7567	3,763	3,761
α	12,57	12,5	—
δ	0,01	0,01	—
A_0	0,2349	0,2921	—
A_1	-4,7735	-4,4145	—
A_2	-10,2194	-7,7018	—
A_3	-5,2905	-31,9293	—
A_4	0,0	-136,026	—
A_5	0,0	-151,0	—
C_6	1,0698	1,1198	—
C_8	0,1642	0,1715	—
C_{10}	0,0132	0,0137	—

суперпозиции этих потенциалов, введенной в работе [23]:

$$V_{BFW} = 0,25 V_{BP} + 0,75 V_{BB}.$$

Приведенные выше модификации потенциала Букингема исправляли его поведение при $r \rightarrow 0$. Смирнов [25] уточнил для средних и больших расстояний обменный член в потенциале Букингема, а именно: он предложил использовать в качестве энергии обменного отталкивания асимптотически точное выражение (см. пункт 2.6 гл. I). Потенциал, предложенный Смирновым, имеет следующий вид:

$$V(r) = Br^\alpha \exp(-\beta r) - C/r^6. \quad (1.20)$$

В отличие от потенциала Баркера — Помпа (и от большинства остальных модельных потенциалов ¹⁾), потенциал (1.20) является чисто теоретическим. Для неориентированных нейтральных систем при $r \rightarrow \infty$ он является точным. Потенциал (1.20) содержит четыре параметра. Значения параметров для различных пар атомов, полученные приближенными теоретическими методами, приведены в работе [26].

1.6. Потенциалы, описывающие спектроскопические свойства двухатомных молекул.

Потенциал Морзе. Этот потенциал был предложен Морзе [27] для расчета колебательных энергетических уровней двухатомных молекул. Морзе полностью отказался от степенной зависимости

¹⁾ Другим примером теоретического модельного потенциала является экранированный кулоновский потенциал (см. пункт 1.8), справедливый на очень близких расстояниях.

в потенциале, так как она не давала экспериментально наблюдаемую последовательность энергетических уровней, описываемую формулой

$$E_n = -D + \hbar\omega_0 [(v + 1/2) - a(v + 1/2)^2]. \quad (1.21)$$

В (1.21) к электронной энергии D добавляется энергия колебаний ядер молекулы, ω_0 — частота колебательного кванта, v нумерует колебательные уровни. Потенциал Морзе состоит из двух экспонент:

$$V(r) = D \{ \exp[-2\alpha(r - r_m)] - 2 \exp[-\alpha(r - r_m)] \}. \quad (1.22)$$

Вид потенциала приведен на рис. V.4 (D — глубина ямы, r_m — положение минимума). При $r = 0$ потенциал конечен: $V_0 = D \exp(\alpha r_m) [\exp(\alpha r_m) - 2]$.

Решение уравнения Шредингера для движения ядер в потенциале (1.22) приводит к

$$E_0 = -D - \hbar\omega_0 \left[(v + 1/2) - \frac{\hbar\omega_0}{4D} (v + 1/2)^2 \right], \quad (1.23)$$

т. е. дает правильную зависимость энергетических уровней от v . Потенциал (1.22) содержит три параметра: α , D и r_m . Используя спектроскопические данные, Морзе подобрал параметры потенциала для большого числа различных молекул.

Дальнедействующая часть потенциала Морзе хуже согласуется с опытными данными, так как в этой области расстояний обратная степенная зависимость работает лучше экспоненциальной. При $r = 0$ потенциал Морзе конечен, что также не согласуется с опытом. Тем не менее потенциал Морзе вполне удовлетворительно описывает колебательные уровни, поскольку для них важна область расстояний в окрестности минимума.

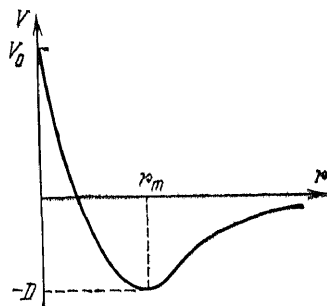


Рис. V.4. Потенциал Морзе.

Потенциал Морзе нашел применение не только в молекулярной спектроскопии, но и в расчетах кинетических характеристик газов, и особенно в исследованиях различных кристаллических свойств [28, 29]. Последнее связано с тем, что исследуемые кристаллические свойства наиболее чувствительны к той области расстояний, где потенциал Морзе удовлетворительно описывает реальный потенциал.

Потенциал Пеншля — Теллера. Большое сходство с потенциалом Морзе имеет потенциал, построенный в 1933 г. Пеншлем и

Теллером [30] из гиперболических функций (рис. V.5):

$$V(r) = D \left[\frac{\operatorname{sh}^4 \frac{\alpha r_m}{2}}{\operatorname{sh}^2 \frac{\alpha r}{2}} - \frac{\operatorname{ch}^4 \frac{\alpha r_m}{2}}{\operatorname{ch}^2 \frac{\alpha r}{2}} \right]. \quad (1.24)$$

Параметры D , α , r_m в потенциале (1.24) имеют тот же смысл, что и в потенциале Морзе. В то же время потенциал Пешля — Теллера более правильно, чем потенциал Морзе, описывает асимптотические свойства потенциальной кривой. При $r \rightarrow 0$ потенциал (1.24) стремится к ∞ как r^{-2} , в то время как потенциал Морзе конечен. При $r \rightarrow \infty$ асимптотика потенциала Пешля — Теллера отличается от асимптотики потенциала Морзе на функцию $-2D \exp[-\alpha(r + r_m)]$, учет которой улучшает асимптотическое поведение. Последнее было показано на примере галогеноводородов в работе [31].

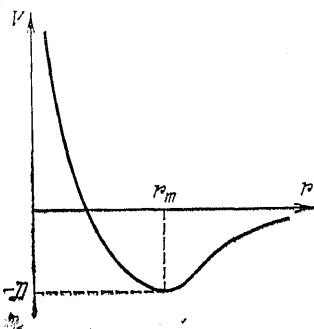


Рис. V.5. Потенциал Пешля — Теллера.

Потенциал Пешля — Теллера, так же как и потенциал Морзе, позволяет найти решение уравнения Шредингера в аналитической форме с энергетическим спектром, аналогичным (1.23). Удобная для приложений форма решения получена в [32, 33]. Полученные волновые функции использованы для расчета вероятностей колебательных и электронно-колебательных переходов. Общий вид потенциала, для которого уравнение Шредингера допускает решение в гипергеометрических функциях, найден в работах Натансона [34].

Потенциал Ридберга. Этот потенциал был предложен Ридбергом [35], подобно потенциалу Морзе, для расчета колебательных спектров двухатомных молекул:

$$V(r) = -D \left[1 + \frac{b}{r_m}(r - r_m) \right] \exp \left[-\frac{b}{r_m}(r - r_m) \right]. \quad (1.25)$$

Потенциал содержит три параметра. При $r = 0$ потенциал конечен и равен $V_0 = D(1 - b)e^b$. Качественное поведение потенциала (1.25) такое же, как и потенциала Морзе (см. рис. V.4). Однако, в отличие от последнего, он характеризуется меньшей степенью притяжения при больших r . В результате потенциал Ридберга лучше аппроксимирует потенциальные кривые двухатомных молекул. На рис. V.6 приведены потенциальные кривые возбужденного электронного состояния ${}^3\Sigma_u^-$ молекулы O_2 , аппроксимированные с помощью модельных потенциалов Ридберга и Морзе [35].

Оба потенциала хорошо аппроксимируют потенциальную яму, однако в области больших r потенциал Ридберга проходит гораздо ближе к экспериментальной кривой.

Потенциал Ридберга нашел применение в исследованиях термодинамических свойств газов при высоких температурах. В работе Синапоглу и Питцера [36] приведены выражения для второго вириального коэффициента и его производных, вычисленные на основе потенциала Ридберга.

Другие потенциалы для двухатомных молекул. Для описания спектроскопических свойств двухатомных молекул помимо вышеописанных потенциалов Морзе, Пешля — Теллера и Ридберга было предложено еще большее количество потенциалов. В обзоре [37] Варшни обсуждает сравнительные характеристики 17 потенциалов, предложенных разными авторами, кроме того, он сам предлагает еще 7 новых потенциалов. В работе [38] проведено сравнение девяти модельных потенциалов с эмпирическими потенциалами V_{RKR} , найденными методом RKR (см. ниже пункт 3.1) для 19 состояний различных двухатомных молекул.

Относительное отклонение от экспериментальных значе-

ний $\Delta V = \left\{ \frac{V_{RKR} - V}{D} \right\} \cdot 100\%$, усредненное по всем рассчитанным состояниям и по всем r , составило, согласно [38], для потенциала Морзе 3,68%, для потенциала Пешля — Теллера 3,48%, для потенциала Ридберга 2,94%. Авторы [38] пришли к заключению, что наилучший трехпараметрический потенциал способен воспроизвести экспериментальную кривую со средней ошибкой 2 ÷ 3%.

Хорошее согласие с экспериментом обнаруживает также трехпараметрический потенциал, введенный Варшни в [37] под номером III:

$$V(r) = D \left\{ 1 - \frac{r_m}{r} \exp[-\beta(r^2 - r_m^2)] \right\}^2.$$

Еще лучше экспериментальную кривую двухатомной молекулы воспроизводят пятипараметрические потенциалы. Это потенциал Галбурта — Хиршфельдера [39]

$$V(r) = D \{ [1 - e^{-a(r-r_m)}]^2 + ca^3(r-r_m)^3 e^{-2a(r-r_m)} [1 + ab(r-r_m)] \}$$

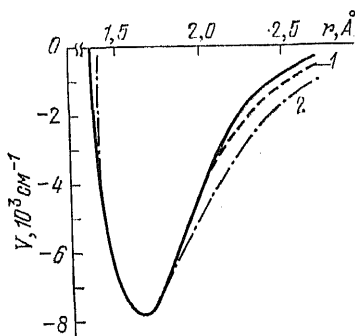


Рис. V.6. Сравнение потенциальных кривых состояния ${}^3\Sigma_u^-$ молекулы O_2 , вычисленных на основе потенциалов Ридберга (1) и Морзе (2), и экспериментальной (сплошная линия) [35].

и потенциал Липинкотта [40, 41]

$$V(r) = D \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{n(r-r_m)^2}{2r} \right] \right\} \times \\ \times \left\{ 1 - ab \left(\frac{n}{2r} \right)^{1/2} (r-r_m) \exp \left[- \left(\frac{b^2 n r_m}{2} \right)^{1/2} \frac{r-r_m}{r} \right] \right\}.$$

Так, согласно [38], усредненное отклонение от экспериментальной кривой $\overline{\Delta V}$ для потенциала Галбурта — Хиршфельдера равно 1,51%, для потенциала Липинкотта — 2,17%.

В табл. V.4 приведены значения относительного отклонения $\overline{\Delta V}$ шести модельных потенциалов для основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2 и возбужденного состояния $B^3\Sigma_u^-$ молекулы O_2 .

Таблица V.4. Величина относительного отклонения от экспериментальной кривой, найденной методом РКР, различных модельных потенциалов, рассчитанная на основании данных работы [38]

$r, \text{Å}$	Морзе	Галбурт- Гиршфельдер	Рид- берг	Пешль- Теллер	Варш- ни, III	Липин- котт
Основное состояние $X^1\Sigma_g^+$ молекулы N_2						
0,896	1,08	0,96	0,96	1,46	2,22	1,69
0,919	1,02	2,43	2,33	0,82	3,17	0,56
0,942	0,56	0,36	0,23	0,68	0,76	0,42
0,983	0,10	0,24	0,17	0,14	0,36	0,22
1,027	0,02	0,09	0,08	0,01	0,11	0,09
1,185	0,01	0,08	0,04	0	0,10	0,09
1,261	0,28	0,17	0,02	0,29	0,25	0,23
1,358	1,09	0,21	0,38	1,12	0,44	0,61
1,447	1,92	0,28	0,71	1,96	0,77	1,24
1,528	3,68	0,73	2,03	3,74	0,04	0,82
Возбужденное состояние $B^3\Sigma_u^-$ молекулы O_2						
1,334	17,51	1,39	11,24	17,61	4,68	4,88
1,365	14,53	0,40	10,05	14,43	5,27	5,87
1,405	5,77	1,79	3,88	5,67	1,79	2,39
1,531	0,40	0,10	0,30	0,40	0,30	0,30
1,683	0,60	0,40	0,60	0,60	0,60	0,60
1,962	5,87	1,89	4,58	5,87	2,98	1,99
2,232	8,26	4,88	5,77	8,26	2,89	1,39
2,865	1,79	3,88	0	1,79	1,89	0,10
В таблице приведено значение $\frac{V_{\text{экс}} - V}{V_{\text{экс}}} \cdot 100\%$.						

Возбужденное состояние несколько хуже аппроксимируется, чем основное, особенно в случае аппроксимации трехпараметрическими потенциалами.

Другой подход к нахождению полуэмпирического потенциала для двухатомных молекул был предложен Данхэмом [42]. В методе Данхэма потенциал $V(r)$ представляется в виде ряда Тейлора по степеням $(r - r_m)/r_m$. Далее в квазиклассическом приближении находится связь между коэффициентами разложения и экспериментальными значениями колебательных уровней. В связи с неограниченным количеством параметров разложение Данхэма обладает большой гибкостью. Его недостатком является расходимость при $r > 2r_m$.

В работе [43] была предложена модификация разложения Данхэма, значительно расширяющая область сходимости и убаыстряющая сам процесс сходимости. Авторы [43] в качестве параметра разложения взяли $(r - r_m)/r$. Их потенциал (потенциал SPF) записывается в виде

$$V(r) = b_0 \left(\frac{r - r_m}{r} \right)^2 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \left(\frac{r - r_m}{r} \right)^n \right]. \quad (1.26)$$

Потенциал SPF успешно использовался для обработки экспериментальных данных [44, 45].

Дальнейшее обобщение было предложено в работе Таккара [46], в которой был введен потенциал

$$V(r) = b_0 \lambda^2 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \lambda^n \right), \quad \lambda = \operatorname{sgn}(p) \left[1 - \left(\frac{r_m}{r} \right)^p \right], \quad (1.27)$$

$$\operatorname{sgn}(p) = \begin{cases} 1, & p > 0, \\ -1, & p < 0, \end{cases}$$

p — действительное число, не равное нулю. При $p = -1$ потенциал Таккара переходит в потенциал Данхэма, при $p = 1$ — в потенциал SPF (1.26). В оригинальной работе [46] сформулировано несколько критериев оптимального выбора параметра p . Использование разложения Таккара для нахождения характеристик потенциальных кривых двухатомных молекул см. в работе [47].

1.7. Анизотропные потенциалы.

Потенциал Кeesома. Применяется для систем с очень малым радиусом сил отталкивания и диполь-дипольным взаимодействием:

$$V(r, \theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\frac{d_a d_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b), & r > \sigma. \end{cases} \quad (1.28)$$

Функция g зависит от ориентации диполей и в сферической

системе координат равна

$$g(\theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b). \quad (1.29)$$

Фактически потенциал Кeesома отвечает взаимодействию двух непроницаемых сфер, обладающих дипольными моментами.

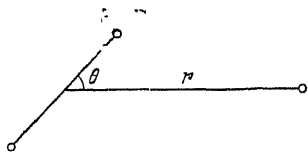
Потенциал Штокмайера. Был предложен в 1941 г. Штокмайером [48] для описания взаимодействия полярных молекул с большой величиной дипольного момента (NH_3 , H_2O). Потенциал представляет суперпозицию потенциала Леннарда-Джонса (12—6) и потенциала взаимодействия двух диполей:

$$V(r, \theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{d_a d_b}{r^3} g(\theta_a, \theta_b, \varphi_a - \varphi_b), \quad (1.30)$$

вид функции g дан в (1.29).

Потенциал Штокмайера достаточно хорошо описывает взаимодействие между такими полярными молекулами, для которых диполь-квадрупольное и более высокого порядка взаимодействия не очень существенны. Для этого потенциала сосчитаны второй и третий вириальные коэффициенты.

Потенциал системы: инертный атом — линейная молекула. Описать взаимодействие произвольных фиксированных анизотропных систем единым модельным потенциалом не представляется возможным. Это удается сделать лишь в простых случаях. Простейшей является система: двухатомная молекула — инертный атом. Потенциал такой системы зависит от расстояния r и полярного угла θ :



В общем виде потенциал $V(r, \theta)$ может быть разложен в ряд:

$$V(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(r) P_n(\cos \theta). \quad (1.31)$$

В случае гомоядерных молекул в разложение (1.31) входят только четные n . Наиболее изученным как с экспериментальной, так и с теоретической стороны является взаимодействие молекулы H_2 с инертными атомами. В связи с ориентированием в молекулярном пучке сечение столкновений молекул H_2 с атомами анизотропно [49]. Данные по инфракрасным спектрам комплексов H_2 — инертный атом также указывают на анизотропный потенциал, т. е.

на заторможенность вращения H_2 в комплексе [50, 51]. Согласно [49, 51—53], для описания экспериментальных результатов достаточно взять два члена разложения (1.31):

$$V(r, \theta) = V_0(r) + V_2(r) P_2(\cos \theta). \quad (1.32)$$

Угловая зависимость описывается полиномом Лежандра $P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$. В качестве $V_0(r)$ и $V_2(r)$ использовались потенциалы Леннарда-Джонса, Букингема — Корнера, а также более гибкий потенциал MSV (Морзе — сплайн — Ван-дер-Ваальс, см. ниже пункт 1.11). Потенциал $V_2(r)$ содержит коэффициенты анизотропии, которые обычно берут разными для частей потенциала, характеризующих отталкивание и притяжение.

Так, анизотропный потенциал типа Леннарда-Джонса, использованный в работе [54] для описания потенциала системы $H_2 - He$, имеет следующий вид:

$$V(r, \theta) = \varepsilon \left\{ \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] + \left[\alpha_s \left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2\alpha_l \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\} \quad (1.33)$$

с параметрами

$$\varepsilon = 13,78 \text{ см}^{-1}, \quad r_m = 3,087 \text{ \AA}, \quad \alpha_s = 0,38, \quad \alpha_l = 0,19.$$

Величина коэффициентов α_s и α_l характеризует относительный вес анизотропной составляющей потенциала для отталкивания и притяжения соответственно (ср. коэффициенты A_r и A_a и A_d в потенциале MSV (1.53)).

Пак [55] предложил другую модификацию анизотропного потенциала Леннарда-Джонса. Вместо введения анизотропных факторов перед членами отталкивания и притяжения он сделал анизотропными оба параметра потенциала Леннарда-Джонса, а именно:

$$V(r, \theta) = \varepsilon(\theta) \left\{ \left[\frac{r_m(\theta)}{r} \right]^{12} - 2 \left[\frac{r_m(\theta)}{r} \right]^6 \right\}, \quad (1.34)$$

$$\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon} [1 + a P_2(\cos \theta)], \quad r_m(\theta) = \bar{r}_m [1 + b P_2(\cos \theta)].$$

Потенциал (1.34), так же как и (1.33), содержит четыре параметра. Вследствие того, что небольшое изменение b существенно влияет на потенциал (1.34), он обладает значительной гибкостью и может быть применен для описания анизотропных потенциалов в случае системы атом — линейная трехатомная молекула, например системы $CO_2 - Ag$ [55].

Потенциал Роулинсона и его модификации. Роулинсоном [56] был предложен анизотропный потенциал, моделирующий энергию взаимодействия в димере $(H_2O)_2$. Предложенный потенциал состоит из сферически симметричной части, даваемой потенциалом Леннарда-Джонса (12—6), и анизотропной части в виде энергии

кулоновского взаимодействия фиксированной конформации точечных зарядов q_α :

$$V(r, \Omega_1, \Omega_2) = 4e \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \sum_{\alpha, \beta} \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{\alpha\beta}}, \quad (1.35)$$

где r — расстояние между атомами O, $r_{\alpha\beta}$ — между точечными зарядами, Ω_1 и Ω_2 — наборы углов Эйлера, описывающие ориентации молекул H_2O . Параметры потенциала были подобраны из условий удовлетворения экспериментальным значениям второго вириального коэффициента, дипольного и квадрупольного моментов (для чего последний член в потенциале (1.35) разлагался на дипольные и квадрупольные составляющие), а также энергии и геометрии решетки льда. Было найдено, что оптимальным является помещение положительных зарядов $q = 0,32$ ат. ед. на атомах H и двух равных отрицательных зарядов $-q$ на прямой, проходящей через атом O перпендикулярно плоскости H_2O по обе стороны от атома O, на расстоянии $0,5 \text{ \AA}$ (рис. V.7, а).

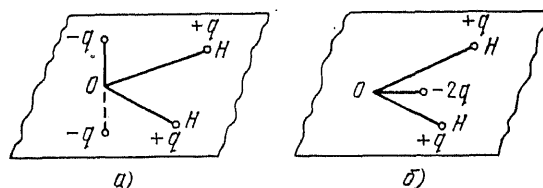


Рис. V.7. Распределение точечных зарядов в молекуле H_2O , применяемое в потенциалах Роулинсона (1.35) (а) и Клемента с соавторами [60, 61] (б).

а) Отрицательные заряды находятся на прямой, перпендикулярной плоскости, на расстоянии $0,25 \text{ \AA}$ от атома O; б) отрицательный заряд находится в плоскости H_2O на биссектрисе $\angle \text{HOH}$ на расстоянии $0,2677 \text{ \AA}$ от атома O ($R_{\text{OH}} = 0,9572 \text{ \AA}$, $\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$).

С целью возможности применения потенциала (1.35) при сближении молекул Бен-Нейм и Стиллингер [57] модифицировали потенциал Роулинсона, умножив кулоновский член на функцию

$$f(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r < R_1, \\ \frac{(r - R_1)^2 (3R_2 - R_1 - 2r)}{(R_2 - R_1)^3}, & R_1 \leq r < R_2, \\ 1, & R_2 \leq r, \end{cases} \quad (1.36)$$

обеспечивающую плавный переход от 0 при $r < R_1$ к кулоновской сумме при $r \geq R_2$. Были взяты значения $R_1 = 2,0379 \text{ \AA}$, $R_2 = 3,1877 \text{ \AA}$.

Этот потенциал, получивший название потенциала BNS, так же как и потенциал Роулинсона, широко использовался в расчетах методом Монте-Карло структуры воды [58, 59, 2]. Потенциал Роу-

линсона применялся до $r > 2 \text{ \AA}$, при меньших r он заменялся жесткой сферой. Параметры для потенциалов Роулинсона и BNS приведены в работе [59].

В работах Клементи с соавторами [60, 61], также посвященных расчетам методом Монте-Карло структуры воды, параметры используемого модельного потенциала находились путем подгонки потенциальной кривой димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ к теоретической кривой, рассчитанной в хартри-фоковском пределе [59] и с учетом положения ~ 6000 конфигураций [61]. Электростатическая часть модельного потенциала работ [60, 61] бралась такая же, как и в потенциале Роулинсона (1.35), только с другим распределением точечных зарядов (рис. V.7, б). Вместо потенциала Леннарда-Джонса бралась сумма экспонент, моделирующая обменное взаимодействие зарядовых облаков на атомах, принадлежащих к разным молекулам.

1.8. Экранированный кулоновский потенциал. Высокоэнергетические атомно-молекулярные столкновения определяются поведением потенциала взаимодействия на очень близких расстояниях (доли ангстрема). В этом случае надо учитывать прямое кулоново отталкивание ядер с поправками на экранирование электронной оболочки. Такой экранированный кулоновский потенциал в общем виде записывается как

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} f(r), \quad (1.37)$$

где $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды отталкивающихся ядер, $f(r)$ — функция экранирования, удовлетворяющая естественным граничным условиям: $f(0) = 1$, $f(\infty) = 0$.

Простейший экранированный кулоновский потенциал был предложен Бором [62]. *Функция экранирования Бора*

$$f(r) = e^{-r/a}, \quad (1.38)$$

где радиус экранирования a выражается через боровский радиус a_0 :

$$a = \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}.$$

Потенциал Бора очень быстро падает с расстоянием и уже при расстояниях порядка нескольких десятых ангстрема становится недоверным, что позволяет применять его только для исследования высокоэнергетических соударений с $E \gtrsim 100 \text{ кэВ}$.

Бринкман [63] предложил использовать функцию экранирования

$$f(r) = \frac{a_1^2 e^{-r/\alpha_1} - a_2^2 e^{-r/\alpha_2}}{a_1^2 - a_2^2}, \quad (1.39)$$

где a_1, a_2 — радиусы экранирования атомов 1 и 2. Для одинаковых атомов, переходя к пределу $a_1 \rightarrow a_2 = a$, получаем

$$f(r) = (1 - r/2a) e^{-r/a}. \quad (1.40)$$

При $r \ll a$ получаем функцию Бора. Однако потенциал Бринкмана еще быстрее спадает с расстоянием, чем потенциал Бора, к тому же при $r > 2a$ потенциал Бринкмана отвечает даже притяжению. Правда, на этих расстояниях его уже нельзя применять и по ряду других физических причин, так как он не учитывает обменного взаимодействия и многого другого.

Другой путь нахождения экранированного кулоновского потенциала был предложен Фирсовым [64]. Фирсов показал, что в качестве функции экранирования может быть использована безразмерная функция $\chi(x)$ потенциала Томаса — Ферми. Функция $\chi(x)$ удовлетворяет уравнению Томаса — Ферми

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = x^{-1/2}\chi^{3/2}(x). \quad (1.41)$$

Потенциал Фирсова содержит численную функцию $\chi(r/a)$:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e}{r} \chi(r/a), \quad (1.42)$$

с параметром экранирования

$$a = 0,885a_0 (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{-2/3}. \quad (1.43)$$

Поскольку функция $\chi(x)$ табулирована в очень широком интервале x , потенциал Фирсова неоднократно использовался для расчетов отталкивания атомов на близких расстояниях.

Существует большое число довольно точных аналитических аппроксимаций функции экранирования Томаса — Ферми. В результате потенциал Фирсова (1.42) послужил основой для построения ряда аналитических потенциалов, основанных на модели Томаса — Ферми. Приведем два таких потенциала, получивших название по имени авторов аналитических аппроксимаций функции $\chi(x)$.

Одной из наиболее известных аппроксимаций функции экранирования Томаса — Ферми явилась *аппроксимация Зоммерфельда* [65]:

$$\chi(x) = [1 + (12^{-2/3}x)^\lambda]^{-3/\lambda}. \quad (1.44)$$

Зоммерфельд пришел к значению $\lambda = 0,772$. В дальнейшем были получены значения λ , приводящие к лучшему согласию с численным решением уравнения Томаса — Ферми, а именно: $\lambda = 0,8034$ [66] и $\lambda = 0,8371$ [67].

Потенциалом *Зоммерфельда* называют потенциал (1.42), где в качестве $\chi(r/a)$ взята функция (1.44), а в качестве a — выражение Фирсова (1.43).

Мольер [68] предложил трехэкспонентную аппроксимацию функции Томаса — Ферми:

$$\chi(x) = 7pe^{-qx} + 11pe^{-4qx} + 2pe^{-20qx}, \quad (1.45)$$

с параметрами $p = 0,05$, $q = 0,3$. Хотя при больших x функция Мольера расходится с точным решением, потенциал Мольера

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} [0,35e^{-0,3r/a} + 0,55e^{-1,2r/a} + 0,10e^{-6r/a}] \quad (1.46)$$

ведет себя при увеличении r более реалистично, чем потенциал Фирсова, основанный на точном численном решении уравнения Томаса — Ферми, так как последний слишком медленно спадает с ростом r . Сравнение поведения различных экранированных кулоновских потенциалов с ростом r проведено Торренсом [29].

1.9. Потенциал Борна — Майера. Этот двухпараметрический потенциал был использован Борном и Майером [69] при исследовании свойств ионных кристаллов для описания отталкивания замкнутых оболочек ионов. Он содержит один экспоненциальный член:

$$V(r) = A \exp[-Br]. \quad (1.47)$$

В области малых расстояний (но не очень малых, так как потенциал (1.47) конечен при $r = 0$) потенциал Борна — Майера качественно правильно описывает обменное отталкивание. Вследствие своей простоты он довольно широко применялся в расчетах кристаллических свойств, например, для упругих постоянных [70, 71].

При расчетах кристаллических структур обычно применяется форма потенциала (1.47), предложенная Хангтингтоном [70], в которой введено равновесное расстояние r_0 между ближайшими соседями в решетке:

$$V(r) = A' \exp[-\rho(r - r_0)/r_0]. \quad (1.48)$$

1.10. Многопараметрический потенциал Бойса — Шевитта. Появление быстродействующих ЭВМ сделало возможным использовать сложные потенциалы, содержащие большое число параметров. Бойсом и Шевиттом [72] был предложен потенциал с неограниченным числом свободно варьируемых параметров:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 + B^2 \right]^{-3} \sum_{i=0}^{\infty} C_{2i} \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{2i} \exp \left\{ A \left[1 - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} - 1 \right], \quad (1.49)$$

Здесь σ — значение r , при котором $V(r) = 0$; параметр ε может быть сделан равным глубине потенциальной ямы при соответствующей нормировке параметров C_{2i} . A и B обычно фиксируют, оставляя свободно варьируемыми параметры C_{2i} . Параметр B^2 введен для облегчения интегрируемости потенциала (1.49) вблизи $r = 0$.

Интересно отметить, что сохранение в сумме только первого члена с $i = 0$ при $A = 4$, $B^2 = 0,1$, $C_0 = 1$ делает потенциал

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 + 0,1 \right]^{-3} \left[\exp \left\{ 4 \left[1 - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} - 1 \right] \quad (1.50)$$

в широкой области расстояний практически неотличимым от потенциала Леннарда-Джонса (12—6) [72].

На рис. V.8 приведены три потенциала Бойса — Шевитта с параметрами из табл. V.5. Постоянные C_{2i} нормированы таким образом, чтобы глубина ямы у всех трех кривых была равна ε .

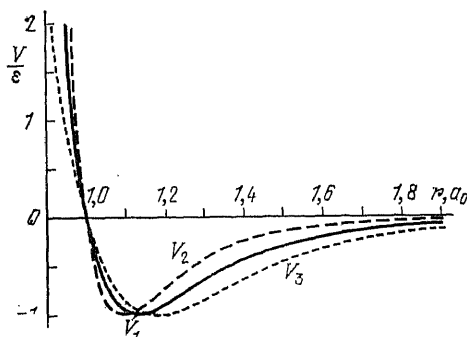


Рис. V.8. Потенциалы Бойса — Шевитта.

Кривые различаются значением r_m — точки минимума. Эти потенциалы использовались авторами [72] для вычисления второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов в широкой области температур с целью исследования влияния изменения формы потенциала на поведение вириальных коэффициентов.

Четырехчленный потенциал Бойса — Шевитта ($i = 0, 1, 2, 3$) использовался Мунном [73] для исследования поведения второго вириального коэффициента благородных газов в области температур $T \gg T_B$ (T_B — температура Бойля, определяемая из условия равенства второго вириального коэффициента нулю).

Таблица V.5. Значения параметров потенциалов Бойса—Шевитта [72]

	A	B^2	C_0	C_2	C_4	$C_6=C_8=...$	r_m/σ
V_1	4	0,1	0,9725	0	0	0	1,123
V_2	4	0,1	3,4934	-2,9881	0	0	1,092
V_3	4	0,1	1,3414	-3,5452	3,8331	0	1,184

1.11. Составные (кусочные) потенциалы. В связи с тем, что каждый из приведенных выше потенциалов достаточно хорошо работает лишь в определенной области расстояний, для получения более точного описания часто используют составные потенциалы, сшитые из нескольких различных модельных потенциалов. Для аналитических целей это неудобно, но при машинных расчетах такой прием вполне оправдан и никаких дополнительных неудобств

не несет. Поэтому при расчетах на ЭВМ могут применяться весьма сложные комбинации потенциалов. Приведем несколько таких потенциалов, нашедших применение при решении различных задач.

Потенциал Эргинсона — Виньярда — Эглерта. Авторы работы [74] для моделирования на ЭВМ динамики радиационных повреждений в кристалле предложили кусочный потенциал, спитый из четырех потенциалов: экранированного кулоновского, потенциалов Борна — Майера, Морзе и модифицированного Морзе. Этот кусочный потенциал использовался для моделирования взаимодействий в объемно-центрированной решетке α -железа. Он имеет следующий вид:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{0,7}{r} A e^{-\alpha x}, & 0 < x \leq 0,7, \\ A e^{-\alpha x}, & 0,7 < x < 1,35, \\ D [e^{-2\beta(x-r_m)} - 2e^{-\beta(x-r_m)}], & 1,35 \leq x \leq 2,0, \\ f(x) D [e^{-2\beta(x-r_m)} - 2e^{-\beta(x-r_m)}], & 2,0 < x \leq 2,5, \\ 0, & 2,5 < x < \infty. \end{cases} \quad (1.51)$$

Все расстояния в (1.51) измеряются в единицах расстояния $r_0 = 2,48 \text{ \AA}$, где r_0 — равновесное расстояние между ближайшими соседями в решетке, $x = r/r_0$. В качестве остальных значений параметров были выбраны следующие: $A = 8573 \text{ эВ}$, $\alpha = -6,547$, $D = 0,223 \text{ эВ}$, $\beta = 1,388 \text{ \AA}^{-1}$, $r_m = 2,845 \text{ \AA}$. Выбор постоянной в предэкспоненте кулоновского потенциала обеспечивает его сшивание с потенциалом Борна — Майера в точке $x = 0,7$. Параметры потенциала Борна — Майера были подобраны так, чтобы обеспечить его сшивание с потенциалом Морзе при $x = 1,35$. В качестве $f(x)$ выбиралась произвольная функция, равная единице при $x = 2,0$ и плавно убывающая до 0,1 при $x = 2,5$. При $x = 2,5$ $V = 0,014 \text{ эВ}$, что обеспечивало слабое проявление разрывности потенциала вследствие его обрезания при $x > 2,5$.

Потенциалы ESMSV и MSV. Потенциал ESMSV был предложен в работе [75] для анализа свойств благородных газов и в дальнейшем широко применялся (см., например, [76, 19]). Отталкивание описывается экспоненциальной функцией, потенциальная яма — функцией Морзе, ван-дер-ваальсово дальнедействующее притяжение — дисперсионными членами. Эти три потенциала гладко соединяются с помощью так называемых *сплайн-функций*¹⁾.

¹⁾ Сплайнами называют «кусочные» функции, составленные из многочленов, стыкуемых так, чтобы получившаяся функция была непрерывной и дифференцируемой [77, 78]. Наиболее употребительны кубические сплайны, хотя иногда применяются и экспоненциальные (см. (1.52)). В чертежной технике для проведения плавных кривых, проходящих через заданные точки раньше использовались тонкие рейки, называемые сплайнами, отсюда и происхождение этого термина.

Потенциал был назван авторами ESMSV (экспонента — сплайн — Морзе — сплайн — Ван-дер-Ваальс) и имеет следующий вид (переменная $x = r/r_m$):

$$\frac{V(x)}{\varepsilon} = \begin{cases} A \exp[-\alpha(x-1)], & 0 < x \leq x_1, \\ \exp[a_1 + (x-x_1)\{a_2 + (x-x_2)[a_3 + (x-x_1)a_4\}], & x_1 < x < x_2, \\ \exp[-2\beta(x-1)] - 2 \exp[-\beta(x-1)], & x_2 \leq x \leq x_3, \\ b_1 + (x_1-x_3)\{b_2 + (x-x_4)[b_3 + (x-x_3)b_4\}], & x_3 < x < x_4, \\ -c_6x^{-6} - c_8x^{-8} - c_{10}x^{-10}, & x_4 \leq x < \infty. \end{cases} \quad (1.52)$$

Точки сшивания x_1, x_2, x_3, x_4 варьируются для лучшего удовлетворения описываемых экспериментальных данных. Постоянные a_i, b_i ($i = 1, 2, 3, 4$) в сплайн-функциях подбираются из условия гладкого перехода между потенциалами. Параметры $\varepsilon, r_m, A, \alpha, \beta$ имеют обычный смысл. Коэффициенты c_6, c_8, c_{10} выражаются через дисперсионные коэффициенты: $c_n = C_n/\varepsilon r_m^n$.

В работе [76] приведены наборы параметров потенциала (1.52) для различных пар инертных атомов (см. также [6, 19]).

В тех случаях, когда поведение потенциала при малых расстояниях не очень существенно, применяется упрощенный вариант потенциала ESMSV, в котором отсутствует экспоненциальный потенциал Борна — Майера. Потенциал Морзе соединяется с дисперсионным потенциалом Ван-дер-Ваальса с помощью сплайн-функции. Этот потенциал получил название потенциала MSV (Морзе — сплайн — Ван-дер-Ваальс). В работе [53] MSV-потенциал использовался для анализа анизотропного потенциала комплексов H_2 — инертный атом. Потенциал брался в форме (1.32), в качестве центральных потенциалов $V_0(r)$ и $V_2(r)$ использовались кусочные потенциалы:

$$\left. \begin{aligned} V_0(r) &= \varepsilon \{ \exp[-2\beta(r-r_m)] - 2 \exp[-\beta(r-r_m)] \}, \\ V_2(r) &= \varepsilon \{ A_7 \exp[-2\beta'(r-r_m)] - 2A_4 \exp[-\beta'(r-r_m)] \}, \\ & 0 < r \leq r_m, \\ V_0(r) &= a_0 + a_1(r-r_m) + a_2(r-r_m)^2 + a_3(r-r_m)^2(r-r_V), \\ V_2(r) &= b_0 + b_1(r-r_m) + b_2(r-r_m)^2 + b_3(r-r_m)^2(r-r_V), \\ & r_m < r \leq r_V, \\ V_0(r) &= -C_6r^{-6} - C_8r^{-8}, \\ V_2(r) &= -A_4[C_6r^{-6} + C_8r^{-8}], \end{aligned} \right\} r_V < r < \infty, \quad (1.53)$$

где A_r и A_a — коэффициенты анизотропии при членах отталкивания и притяжения в области потенциальной ямы, A_d — коэффициент дисперсионной анизотропии, C_6 и C_8 — дисперсионные коэффициенты, находимые независимо из расчета либо из других экспериментов.

Вместо одной функции Морзе в потенциале MSV иногда используют две функции Морзе, сшиваемые в точке σ , $V'(\sigma) = 0$. Такой потенциал обозначают MMSV или M^2SV [45].

§ 2. Определение параметров модельных потенциалов

2.1. Процедура подгонки параметров. Как отмечалось уже во введении, ни в одном эксперименте межмолекулярные силы непосредственно не измеряются. Измеряются различные физико-химические свойства, зависящие от величины межмолекулярных взаимодействий. Прямым путем извлечения информации о потенциале является решение обратной задачи: непосредственное построение потенциала по экспериментальным значениям измеренной величины, без предварительного задания его аналитического вида. Решение этой задачи встречается с рядом принципиальных и чисто математических трудностей. Тем не менее в настоящее время разработан ряд эффективных процедур восстановления потенциала по экспериментальным данным, некоторые из них будут рассмотрены ниже, в § 3 этой главы.

Здесь мы остановимся на широко применяемом способе извлечения информации о межмолекулярных силах из эксперимента путем расчета измеряемой характеристики с одним из модельных потенциалов с последующей подгонкой параметров так, чтобы достигалось наилучшее согласие между измеренными и рассчитанными значениями. Существует ряд математических методов, позволяющих стандартизовать процедуру подгонки. Наибольшее распространение получили метод максимального правдоподобия и метод наименьших квадратов [79—81]. В случае небольшого числа параметров применяют также метод статистических испытаний (метод Монте-Карло) [82].

Блок-схема процедуры подгонки параметров изображена на рис. V.9. Пусть мы имеем n экспериментальных значений некоторой величины F :

$$F_1 \pm \sigma_1, \quad F_2 \pm \sigma_2, \dots, \quad F_n \pm \sigma_n,$$

измеренных с погрешностью $\pm \sigma_j$. Предполагается, что измеряемое свойство (явно либо неявно) связано функционально с величиной межмолекулярного потенциала, а следовательно, может быть представлено как функция параметров. Подставляя в потенциал исходный набор параметров $\mathbf{p}^0 (p_1^0, p_2^0, \dots, p_n^0)$, вычисляем значение F в измеренных точках, т. е. находим значения функции

$f(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}^0)$, где $\mathbf{q}_i (q_{i1}, q_{i2}, \dots, q_{i7})$ — координаты экспериментальных точек. Обычно аналитические выражения $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}^0)$ одинаковы для всех j , но могут быть и разные, в частности, когда один набор параметров подгоняется по нескольким свойствам. Поскольку исходный набор параметров определяется интуицией и физическими соображениями, рассчитанные значения величины F не совпадают с измеренными. Для нахождения наилучшего набора параметров

потенциала применяют чаще всего стандартную процедуру метода наименьших квадратов (МНК). Остановимся на ней несколько подробнее.

В качестве минимизируемого выражения в МНК выбирается сумма квадратов отклонений с весами, обратно пропорциональными квадратам погрешностей в измеряемых точках:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j]^2. \quad (2.1)$$

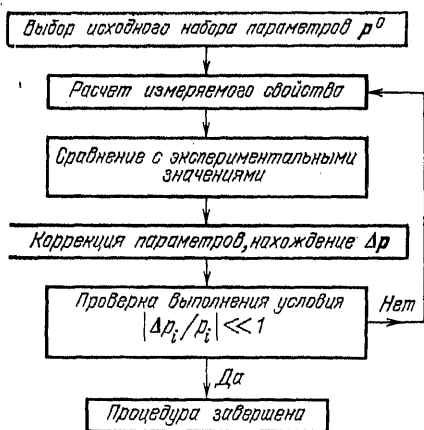


Рис. V.9. Блок-схема процедуры подгонки параметров.

Искомый набор параметров \mathbf{p} должен обеспечивать минимум выражения (2.1) и, следовательно, удовлетворять уравнениям

$$\partial S(\mathbf{p})/\partial p_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (2.2)$$

Решение уравнения (2.2) дает набор параметров \mathbf{p} , отличающийся от \mathbf{p}^0 на некоторую поправку:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}^0 + \Delta \mathbf{p}. \quad (2.3)$$

Уравнение (2.2) решается методом итераций при условии, что поправка $\Delta \mathbf{p}$ мала. Тогда левая часть уравнения (2.2) может быть аппроксимирована двумя первыми членами ряда Тейлора в точке \mathbf{p}^0 ¹⁾:

$$\left[\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} + \sum_{k=1}^m \left[\frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_i \partial p_k} \right]_{\mathbf{p}^0} \Delta p_k = 0, \quad i = 1, \dots, m. \quad (2.4)$$

¹⁾ В случае линейного вхождения параметров \mathbf{p} в функцию $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p})$ необходимость в итерациях отпадает, уравнение (2.4) является точным и его решение дает координаты $\mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$ точного минимума.

Входящие в (2.4) производные легко находятся из выражения (2.1):

$$\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} = 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j] \frac{\partial f_j}{\partial p_i}, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_i \partial p_k} = 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} \frac{\partial f_j}{\partial p_k} \frac{\partial f_j}{\partial p_i} + 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j] \frac{\partial^2 f_j}{\partial p_i \partial p_k}. \quad (2.6)$$

В процедуре МНК используются обычно вместо точных выражений (2.6) приближенные выражения для вторых производных

$$Z_{ik} = 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} \frac{\partial f_j}{\partial p_k} \frac{\partial f_j}{\partial p_i}. \quad (2.7)$$

Использование (2.7) не только проще с вычислительной точки зрения, так как (2.7) содержит только первые производные от f , но дает более устойчивое движение к минимуму (см. дополнение Силина к книге [79]).

Подставляя (2.5) и (2.7) в (2.4), получаем систему уравнений

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j] \left[\frac{\partial f_j}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} + \sum_{k=1}^m \Delta p_k \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} \left[\frac{\partial f_j}{\partial p_k} \frac{\partial f_j}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0}, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (2.8)$$

Уравнения (2.8) линейны относительно искомой поправки Δp_k . Их решение выражается через матрицу, обратную матрице с элементами (2.7). Для этого перепишем уравнения (2.8) в обозначениях (2.5), (2.7):

$$\left[\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} + \sum_{k=1}^m Z_{ik}(\mathbf{p}^0) \Delta p_k = 0, \quad (2.8a)$$

откуда

$$\Delta p_k = - \sum_{i=1}^m \left[\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} Z_{ik}^{-1}(\mathbf{p}^0). \quad (2.9)$$

Таким образом, решение выражается через матричные элементы матрицы Z^{-1} . Для ее существования необходимо, чтобы детерминант матрицы Z не обращался в нуль (условие несособенности

матрицы)¹⁾ После того как найден скорректированный набор параметров $\mathbf{p}' = \mathbf{p}^0 + \Delta\mathbf{p}$, вычисляются новые значения $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}')$ к процедура повторяется. Такой итерационный процесс продолжается до тех пор, пока относительная коррекция $|\Delta p_i^{(n)}/\Delta p_i^{(n-1)}|$ не становится меньше заданного критерия сходимости. Так, в работе [51] процедура МНК применена для подгонки семи параметров в анизотропном потенциале системы инертный атом — молекула H_2 ; при этом критерий сходимости принимался равным 0,00001 для всех параметров.

Процедура нахождения параметров значительно осложняется, если измеряемая величина малочувствительна к изменению некоторых параметров. Другой источник трудностей возникает, если имеет место существенная зависимость между параметрами. Зависимость данного параметра от всех остальных характеризуется фактором корреляции R_i , определяемым как

$$R_i = Z_{ii} (Z^{-1})_{ii}, \quad R_i \geq 1. \quad (2.10)$$

Матрицу Z называют *информационной матрицей по Фишеру*, матрицу Z^{-1} — *дисперсионной*. Диагональные элементы дисперсионной матрицы $(Z^{-1})_{ii} = \sigma_i^2$ и характеризуют дисперсию $\sigma_i^2 = (p_i - \bar{p}_i)^2$ параметра p_i . Если дисперсионную матрицу нормировать так, чтобы ее диагональные элементы стали равны 1, т. е. взять матрицу с элементами $(1/\sigma_i\sigma_k)(Z^{-1})_{ik}$, то получим *корреляционную матрицу*. Ее недиагональные элементы характеризуют степень корреляции между парами параметров. Чем больше величина недиагонального матричного элемента, тем больше зависимость параметров данной пары. Последнее означает, что изменение одного параметра может компенсироваться соответствующим изменением другого. В качестве примера приведем корреляционную матрицу для семи параметров из цитированной выше работы [51]:

	ε	R_ε	S_1	S_2	a_{12}	a_4	S_3
ε	1						
R_ε	0,856	1					
S_1	0,157	0,030	1				
S_2	0,029	0,136	0,976	1			
a_{12}	0,410	0,521	0,563	0,492	1		
a_4	0,415	0,507	0,570	0,495	0,996	1	
S_3	0,034	0,119	0,326	0,260	0,125	0,193	1

1) На практике часто приходится сталкиваться с так называемыми *плохо обусловленными матрицами*, процедура обращения которых очень затруднена. В таких случаях прибегают к специальным приемам регуляризации матрицы [81, 83, 84].

Мы видим, что наиболее велика зависимость между парами параметров S_1 , S_2 и a_{13} , a_6 . Наличие такой зависимости обусловлено определенными причинами, что и обсуждается авторами [51].

Следует также помнить, что достижение согласования выбранного модельного потенциала с экспериментом не является критерием истинности потенциала: экспериментальные данные часто могут быть описаны различными аналитическими формами потенциала. При этом потенциал с параметрами, калиброванными по одному свойству, может плохо описывать другое свойство, так как для разных свойств могут быть существенны различные участки потенциальной кривой. Например, сечение высокоэнергетических столкновений определяется поведением отталкивательного участка потенциальной кривой в области малых расстояний, в то время как для описания равновесных термофизических свойств существенна область потенциальной кривой в районе минимума. Для более достоверного воспроизводства потенциальной кривой используют калибровку потенциала по нескольким физическим свойствам (см., например, [85, 86]). В ряде случаев, когда количество физических характеристик, описываемых одним потенциалом, не меньше числа искомых параметров, последние могут быть найдены в результате решения соответствующей системы уравнений, без процедуры подгонки (см. ниже пункт 2.2).

Для близости потенциала с параметрами, подгоняемыми под эксперимент, истинному парному потенциалу должны удовлетворяться следующие довольно очевидные условия:

а) должна существовать достаточно строгая теория, позволяющая связать измеряемое свойство с межмолекулярным потенциалом;

б) измеряемое свойство должно зависеть именно от парных взаимодействий, т. е. влияние на него многочастичных взаимодействий должно быть мало;

в) измеряемое свойство не должно быть малочувствительно к выбору потенциала;

г) измерения должны быть прецизионны, чтобы экспериментальный разброс был мал.

2.2. Макроскопические свойства как источник информации о межмолекулярных потенциалах.

Газы. Изучение свойств реальных (неидеальных) газов послужило первым экспериментальным источником наших сведений о межмолекулярных силах. В этих исследованиях широко применялись модельные потенциалы с параметрами, подгоняемыми по различным термофизическим свойствам разреженных газов (уравнение состояния, вязкость, коэффициенты переноса и др.) [87, 88].

Уравнение состояния неидеального газа может быть разложено в вириальный ряд по обратным степеням объема (см. (1.2) гл. IV).

Для нахождения параметров парного потенциала используется второй вириальный коэффициент $B(T)$. В третий вириальный коэффициент дают существенный вклад трехчастичные силы, поэтому он не может быть использован для нахождения параметров парного потенциала. Расчет $B(T)$ проводился для очень большого числа систем с различными парными потенциалами. Оказалось [87, 88], что $B(T)$ нечувствителен к форме потенциала, а зависит только от площади потенциальной ямы. Математическое исследование влияния на величину $B(T)$ потенциала $V(r)$ показало [89], что значение $B(T)$ однозначно определяет только отталкивательную часть потенциала. Что касается потенциальной ямы, то значения второго вириального коэффициента определяют ее ширину как функцию глубины [90].

Другими величинами, зависящими только от парных соударений, являются вязкость, коэффициенты диффузии, теплопроводность и т. п. Использование их для определения межмолекулярных взаимодействий подробно обсуждается в монографии [87]. Связь с межмолекулярным потенциалом в этом случае более многоступенчатая, чем в случае $B(T)$. Так, выражения, даваемые кинетической теорией для вязкости η и коэффициента диффузии D_{12} , в случае одноатомных газов имеют следующий вид:

$$\eta = {}^5/_{16} (mkT/\pi)^{1/2} f_{\eta} / d^2 \Omega^{(2,2)*}, \quad (2.11)$$

$$D_{12} = (3/8n) (kT/2\pi\mu_{12})^{1/2} f_D / d_{12}^2 \Omega^{(1,1)*}, \quad (2.12)$$

где μ_{12} — приведенная масса сталкивающихся атомов с массами m_1 и m_2 , n — плотность, f_{η} и f_D — слабо изменяющиеся функции температуры, близкие к единице, d — параметр размера. Нижние индексы в интеграле столкновений в формуле (2.12) означают, что они относятся к столкновению частиц сортов 1 и 2; $\Omega^{(l,s)*}$ — приведенные интегралы столкновений, являющиеся отношением интегралов столкновений $\Omega^{(l,s)}$, вычисленных с реальным потенциалом, к интегралам столкновений, вычисленным для твердых сфер с диаметром d [87, 89]:

$$\Omega_{12}^{(l,s)} = [kT/(2\pi\mu_{12})]^{1/2} \int_0^{\infty} S^{(l)} e^{-\gamma v} \gamma^{2s+3} d\gamma, \quad (2.13)$$

$$\gamma = \mu_{12} v^2 / (2kT).$$

Входящая в (2.13) величина $S^{(l)}$ называется *транспортным сечением*:

$$S^{(l)}(v) = 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos^l \theta) \sigma(\theta, v) \sin \theta d\theta, \quad (2.14)$$

и содержит дифференциальное сечение рассеяния $\sigma(\theta, v)$. Именно последнее и зависит от потенциала межмолекулярного взаимо-

действия. За исключением легких газов и низких температур, обычно достаточно хорошо работает классическое рассмотрение, в рамках которого

$$S^{(0)}(v) = 2\pi \int_0^{\pi} (1 - \cos^2 \theta) \rho \, d\theta, \quad (2.15)$$

а угол рассеяния θ определяется через потенциал рассеяния в центральном поле $V(r)$ и прицельный параметр ρ согласно соотношению [91]

$$\theta(\rho) = \pi - 2\rho \int_{r_0}^{\infty} \frac{r^{-2} \, dr}{\sqrt{1 - \frac{\rho^2}{r^2} - \frac{2V(r)}{mv_{\infty}^2}}}, \quad (2.16)$$

где r_0 — минимальное расстояние между частицами. Из рис. V.10: $\theta = \pi - 2\varphi_0$.

Из соотношений (2.13), (2.14) и (2.16) вытекает, что для нахождения вязкости и коэффициента диффузии через потенциал межмолекулярного взаимодействия необходимо провести тройное интегрирование. Поэтому может сложиться впечатление, что коэффициенты переноса менее чувствительны к виду потенциала, чем второй вириальный коэффициент. Это, однако, не так, поскольку в интегралы (2.15), (2.16) основной вклад вносят узкие области изменения переменных (в (2.16) — область в районе r_0), поэтому интегрирование не очень затушевывает зависимость от $V(r)$.

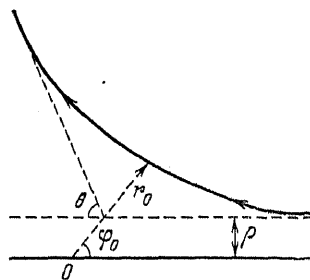


Рис. V.10. Классическое рассеяние частицы на силевом центре O с прицельным параметром ρ (θ — угол рассеяния).

При низких температурах данные по вязкости дают довольно достоверную информацию о хвосте потенциальной кривой. Так, экстраполяция данных по вязкости к 0 К приводит к близким реальным значениям коэффициента C_6 в дисперсионном взаимодействии [92]. Однако с повышением температуры значение C_6 начинает существенно зависеть от вида потенциала. Так, определение C_6 по второму вириальному коэффициенту и вязкости в области температуры кипения дало для модельных потенциалов (exp — 6), (12—6) и (9—6) значения $C_6 = 0,390$; 1,418 и 1,820 соответственно [93].

В целом приходится констатировать, что описать с экспериментальной точностью в широкой области температур одним (неку-сочным) модельным потенциалом поведение коэффициентов пере-

носа и второго вириального коэффициента весьма затруднительно. Вместе с тем для качественного описания термодинамических свойств парные модельные потенциалы себя достаточно хорошо зарекомендовали.

В последние годы наметились существенные сдвиги в направлении прямого восстановления потенциала из данных по вязкости и второму вириальному коэффициенту (см. ниже пункт 3.3 этой главы).

Конденсированные среды. В конденсированной фазе в связи с большой плотностью выделить точно вклад в экспериментальные величины двухчастичных взаимодействий не представляется возможным. Это не означает, что экспериментальные данные не могут быть обработаны с помощью парных потенциалов. Но получаемые потенциалы будут не истинно парными, а эффективными, их параметры будут включать эффекты многочастичных взаимодействий. Величина отклонения значений параметров в таких потенциалах от значений, получаемых для разреженных газов, характеризует вклад многочастичных сил (см. гл. IV).

Эффективные парные потенциалы широко применялись при исследовании жидкостей и твердых тел. Исследования, посвященные жидкостям, подробно изложены в широко известной монографии [87], более недавние сведения см. в [2]. Очень полезным оказалось использование эффективных потенциалов при исследовании кристаллов. Подгонка параметров потенциала по ряду экспериментально измеряемых характеристик дает возможность теоретически (хотя бы полуколичественно) рассчитать все важнейшие свойства кристалла. При этом используются как простые потенциалы типа Леннарда-Джонса, Букингема, Борна — Майера, так и сложные кусочные потенциалы, описанные выше, в пункте 1.11 этой главы.

В качестве одной из экспериментально измеряемых зависимостей при подгонке параметров в твердых телах используют, так же как в случае газов и жидкостей, уравнение состояния. Фактически речь идет об экспериментальных наборах P , V , которые рассчитываются с заданным потенциалом в каком-либо приближении, например гармоническом [94]. Интересно отметить, что исследование уравнения состояния при низких температурах для квантовых кристаллов H_2 , D_2 , He, Ne показало [95], что потенциал Букингема ($\exp - 6$) удовлетворительно передает экспериментальное уравнение состояния, в то же время в потенциале Леннарда-Джонса ($12-6$) невозможно подобрать параметры так, чтобы воспроизводилась экспериментальная зависимость между P и V .

Значительное количество работ посвящено нахождению оттачивательной части потенциальной кривой кристалла (берущейся обычно в виде потенциала Борна — Майера) из данных по упру-

гим постоянным. В связи с отсутствием единства в обозначениях напомним, как вводятся упругие постоянные в кристаллах.

Обозначим смещение при деформации точки тела с координатами x_i ($i = 1, 2, 3$) через вектор u с координатами $u_i = x'_i - x_i$. Изменение элемента длины при деформации равно [96]

$$dl'^2 = dl^2 + 2 \sum_{i,k=1}^3 u_{ik} dx_i dx_k, \quad (2.17)$$

где

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \sum_{l=1}^3 \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right\} \quad (2.18)$$

называется *тензором деформации*. Из его определения следует, что он симметричен ($u_{ik} = u_{ki}$) и, следовательно, характеризуется шестью компонентами. Свободная энергия деформированного кристалла записывается через тензоры деформации как

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m=1}^3 \lambda_{iklm} u_{ik} u_{lm}, \quad (2.19)$$

где λ_{iklm} — тензор четвертого порядка, называемый *тензором модулей упругости*. Из симметричности тензоров деформации следует, что число независимых компонент тензора λ_{iklm} равно 21. Наличие симметрии кристаллической решетки приводит к дальнейшему уменьшению количества независимых компонент. Так, для гексагональной системы симметрии имеем всего 5 независимых компонент, для кубической — 3.

Для компактности принято сокращать обозначения, заменяя два индекса на один, а именно: $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$, $12 \rightarrow 6$. В результате $u_{ik} \rightarrow u_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, \dots, 6$), $\lambda_{iklm} \rightarrow c_{\alpha\beta}$. Вместо (2.19) имеем

$$F = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^6 c_{\alpha\beta} u_\alpha u_\beta. \quad (2.20)$$

Входящие в (2.20) коэффициенты и называются *упругими постоянными* или *модулями упругости*. Они являются вторыми производными от энергии деформированного кристалла по деформации. Подробное изложение методов нахождения упругих постоянных и сводку данных можно найти в обзоре Хангтингтона [71].

Следует иметь в виду, что в экспериментальные значения упругих постоянных вносят вклад не только короткодействующие силы отталкивания между заполненными электронными оболочками ионов, но и дальнедействующие силы от электронов проводимости. Метод оценки каждого из этих вкладов разработан Фуксом [97], см.

также [70] и пункт 4.9 в книге [29]. Мы приведем здесь выражения для ион-ионной составляющей упругих констант через потенциал в случае гранецентрированной кубической решетки. В данном случае имеется всего три независимых упругих константы, через которые выражаются объемный модуль $K_B = 1/3 (c_{11} + 2c_{12})$ и два модуля сдвига: c_{11} — c_{12} и c_{44} . Обозначим ион-ионную составляющую констант штрихами. Упругие постоянные в приближении ближайших соседей связаны с потенциалом следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} (c'_{11} + 2c'_{12}) &= \frac{2}{3} N r_0^2 \left[\frac{d^2V}{dr^2} \right]_{r_0}, \\ c'_{44} &= \frac{1}{2} N \left\{ r_0^2 \left[\frac{d^2V}{dr^2} \right]_{r_0} + 3r_0 \left[\frac{dV}{dr} \right]_{r_0} \right\}, \\ c'_{11} - c'_{12} &= \frac{1}{2} N \left\{ r_0^2 \left[\frac{d^2V}{dr^2} \right]_{r_0} + 7r_0 \left[\frac{dV}{dr} \right]_{r_0} \right\}; \end{aligned} \quad (2.21)$$

здесь N обозначает число ионов на единицу объема, r_0 — расстояние между ближайшими соседями.

Итак, имеем три уравнения для нахождения двух констант потенциала Борна — Майера: $A_{\text{exр}} [-Br]$. Однако слабым местом является приближенный характер нахождения вклада электронной составляющей в значения упругих постоянных. Усовершенствованная процедура нахождения потенциала по упругим постоянным, позволяющая устранить неоднозначность, связанную с электронным вкладом, предложена в работе [98]. Параметры потенциала, включающие как ион-ионную, так и электронную составляющие, могут быть также определены из экспериментальных данных по фоновым спектрам кристалла [99, 100].

Как мы видели выше, использование для определения параметров потенциала нескольких экспериментальных величин позволяет не прибегать к итерационной процедуре нахождения параметров, так как, если уравнения, связывающие экспериментальные величины с потенциалом, совместны, достаточно взять любые m уравнений, чтобы однозначно найти m параметров потенциала. В случае, когда приближенный характер соотношений не позволяет надеяться на совместность уравнений, m параметров из n уравнений ($m < n$) могут быть определены с помощью процедуры МНК, как это и было сделано Хантингтоном [70] для нахождения двух параметров потенциала Борна — Майера из трех уравнений (2.21).

В качестве примера определения параметров потенциала из системы уравнений опишем процедуру нахождения параметров потенциала Морзе для кубических кристаллов, предложенную в работе Гирифалько и Вайзера [28].

Авторы исходят из полной энергии кристалла, записанной через парные взаимодействия. Выражение для нее может быть по-

лучено, если вычислить взаимодействие одного атома со всеми атомами решетки, а затем умножить на число атомов N и разделить на 2, чтобы не учитывать каждое взаимодействие дважды:

$$E = \frac{N}{2} D \sum_j [e^{-2\alpha(r_j-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_j-r_0)}]; \quad (2.22)$$

r_j — расстояние от пачала координат до j -го атома. Удобно, далее, ввести обозначения

$$L = 1/2ND, \quad \beta = e^{\alpha r_0}, \quad r_j = [m_j^2 + n_j^2 + l_j^2]a = M_j a, \quad (2.23)$$

где m_j, n_j, l_j — координаты атома в решетке. В этих обозначениях выражение (2.22) записывается как

$$E(a) = L\beta^2 \sum_j e^{-2\alpha a M_j} - 2L\beta \sum_j e^{-\alpha a M_j}. \quad (2.24)$$

Если обозначить равновесное расстояние в решетке при нулевых температуре и давлении через a_0 , то значение $E(a)$ при a_0 даст энергию сублимации U_0 , dE/da в точке a_0 равно нулю, а $\left[\frac{d^2E}{da^2}\right]_{a_0}$ определяется сжимаемостью кристалла K_{00} . В результате имеем три уравнения

$$E(a_0) = U_0, \quad (2.25)$$

$$\left[\frac{dE}{da}\right]_{a_0} = 0, \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{K_{00}} = V_0 \left[\frac{d^2E}{da^2}\right]_{a_0} = \frac{1}{9cNa_0} \left[\frac{d^2E}{da^2}\right]_{a_0} \quad (2.27)$$

для нахождения трех параметров α, D, r_0 (c — численный коэффициент, $c = 4$ для объемно-центрированной, $c = 2$ для граничноцентрированной решеток). При этом используются экспериментальные значения энергии сублимации U_0 , сжимаемости K_{00} и постоянной решетки a_0 . Полученные параметры апробировались далее по упругим константам, которые рассчитывались согласно соотношениям

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{a^4}{4\bar{V}} \sum_j m_j \left(\frac{1}{r_j} \frac{d}{dr_j}\right)^2 V(r_j), \\ c_{12} = c_{44} &= \frac{a^4}{2\bar{V}} \sum_j m_j^2 n_j^2 \left(\frac{1}{r_j} \frac{d}{dr_j}\right)^2 V(r_j), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где $V(r_j)$ — потенциал, \bar{V} — объем на 1 атом.

Таким путем в работе [28] были найдены параметры потенциала Морзе для 16 металлов с кубической решеткой. В табл. V.6 приведены значения параметров потенциала Морзе для этих металлов, а также рассчитанные и экспериментальные значения

Таблица V.6. Значения параметров потенциала Морзе для кубических металлов и их апробация на упругих постоянных [28]

Металл	$\alpha, \text{ \AA}$	$r_0, \text{ \AA}$	$D, \text{ эВ}$	$c_{11} \cdot 10^{-12}$		$c_{12} \cdot 10^{-12}$	
				расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
Pb	1,1836	3,733	0,2348	0,5565	0,67 (0 K)	0,3705	0,57 (0 K)
Ag	1,3690	3,115	0,3323	1,3239	1,240	0,8959	0,934
Ni	1,4199	2,780	0,3205	2,3292	2,50	1,6348	1,60
Cu	1,3588	2,866	0,3429	1,7424	1,762 (0 K)	1,2309	1,240 (0 K)
Al	1,1646	3,253	0,2703	0,9396	1,129	0,6721	0,665
Ca	0,80535	4,569	0,1623	0,2079	—	0,1509	—
Sr	0,73776	4,988	0,1513	—	—	—	—
Mo	1,5079	2,976	0,8032	2,9408	4,6	2,8944	1,79
W	1,4116	3,032	0,9906	3,3828	5,01	3,2773	1,98
Cr	1,5721	2,754	0,4414	2,0128	—	1,9625	—
Fe	1,3885	2,845	0,4174	1,8586	2,37	1,6735	1,41
Ba	0,65698	5,373	0,1416	0,10579	—	0,0919	—
K	0,49767	6,369	0,05424	0,0345	0,0459 (77 K)	0,0282	0,0372 (77 K)
Na	0,58993	5,336	0,06334	0,0712	0,0945 (90 K)	0,0578	0,0779 (90 K)
Cs	0,41569	7,557	0,04485	0,01800	—	0,0146	—
Rb	0,42981	7,207	0,04644	0,0233	—	0,0187	—

упругих постоянных. Согласие, за исключением нескольких металлов, вполне удовлетворительное. Следует отметить, что экспериментально соотношение Коши $c_{12} = c_{44}$, справедливое в случае центральных сил, не выполняется ни для одного из рассмотренных металлов. Это связано с влиянием электронного газа на ионные взаимодействия. Теоретический расчет уравнения состояний с найденным потенциалом Морзе дал хорошее согласие с экспериментальными значениями для всех 16 металлов.

В последние годы получили распространение методы нахождения отталкивательной части потенциала в твердом теле из экспериментальных данных по радиационным повреждениям в твердых телах и эффектам, связанным с облучением кристаллов быстрыми ионами [101]. Используются явление фокусирования кинетической энергии вдоль некоторого направления в решетке ¹⁾, каналирование частиц через тонкие пленки, измерение пороговой энергии смещения атома в решетке. Так, энергия фокусирования E_f может быть выражена через параметры потенциала Борна—Майера [102, 103]. Как показано в [103], имеет место следующее приближенное соотношение:

$$E_f = 2Ae^{-Br_0/2}, \quad (2.29)$$

¹⁾ Явление фокусирования состоит в последовательности упругих соударений атомов вдоль некоторого направления в кристалле при малом передаваемом моменте в перпендикулярном направлении. В результате энергия передается на расстояния гораздо большие, чем это имеет место в аморфных телах.

где r_0 — расстояние между ближайшими соседями. В качестве второго уравнения может быть использовано выражение для сжимаемости. Таким путем Томсон [104] определил параметры потенциала Борна — Майера для золота. Предложенный им потенциал

$$V(r) = 2 \cdot 10^5 e^{-5,0r},$$

где V — в эВ, r — в Å.

Для некоторых направлений в простых решетках энергия смещения E_d также, может быть выражена через потенциал Борна — Майера. Так, энергия смещения в градиентрированной кубической решетке в направлении $\langle 100 \rangle$ равна

$$E_d^{\langle 100 \rangle} = 4 A e^{-Br_0/V^2}. \quad (2.30)$$

Формула (2.30), однако, упрощает ситуацию; см. пункт 4.15 в [29], а также [105], где развита более реалистическая процедура оценки E_d .

2.3. Рассеяние в молекулярных пучках. Исследование столкновений в атомных и молекулярных пучках является наиболее прямым способом изучения парных взаимодействий [106—110]. В экспериментах по рассеянию измеряется ток в детекторе, расположенном под некоторым углом к оси пучка. Пучок характеризуется энергией частиц E_0 и плотностью тока I_0 . Угловое распределение монохроматического пучка упругорассеянных частиц характеризуется дифференциальным сечением рассеяния $d\sigma(\theta, E_0)$. Последнее определяется как отношение числа частиц $dN(\theta)$, рассеянных в единицу времени в интервале углов $(\theta, \theta + d\theta)$, к плотности тока I_0 :

$$d\sigma(\theta, E_0) = \frac{1}{I_0} dN(\theta). \quad (2.31)$$

Поскольку I_0 равно числу частиц, проходящих в единицу времени через единицу площади, т. е. имеет размерность $L^{-2}T^{-1}$, а размерность $dN(\theta)$ — T^{-1} , то дифференциальное сечение имеет размерность площади. Его принято выражать через так называемую амплитуду рассеяния $f(\theta, E_0)$:

$$d\sigma(\theta, E_0) = \frac{d\sigma}{d\omega} d\omega = |f(\theta, E_0)|^2 2\pi \sin\theta d\theta; \quad (2.32)$$

$d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ — элемент телесного угла.

Согласно квантовой теории рассеяния в поле силового центра [111, 112], волновая функция рассеянной частицы с волновым вектором $k = mv/\hbar$ и угловым моментом l имеет следующий асимптотический вид:

$$R_{kl}(r) \approx \frac{2}{r} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right), \quad (2.33)$$

где δ_l — фазовый сдвиг. От вида потенциала зависит только фаза. Именно в фазовых сдвигах содержится вся информация о рассеивающем потенциале. Амплитуда рассеяния выражается через фазовые сдвиги известным соотношением Факсена—Хольцмарка:

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [e^{2i\delta_l} - 1] P_l(\cos \theta), \quad (2.34)$$

где $P_l(\cos \theta)$ — полином Лежандра. Отметим, что выражение (2.34) комплексно. Экспериментально измеряемое сечение рассеяния определяется квадратом модуля (2.34):

$$|f(\theta, k)|^2 = A^2 + B^2, \quad (2.35)$$

$$A = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [\cos 2\delta_l - 1] P_l(\cos \theta), \quad (2.36)$$

$$B = \frac{1}{2k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin 2\delta_l P_l(\cos \theta).$$

Ряды (2.36) являются сходящимися [112]. Однако точно просуммировать их с помощью известных функций удастся лишь в случае кулонова поля. В этом случае квантовое сечение рассеяния имеет тот же вид, что и в классической теории, т. е. приводится к формуле Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{ZZ'}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (2.37)$$

В двух крайних случаях: $\delta_l \ll 1$ (приближение Борна) и $\delta_l \gg 1$ (квазиклассическое приближение) — могут быть получены формулы, позволяющие в явном виде связать амплитуду рассеяния с рассеивающим потенциалом $V(r)$.

Приближение Борна справедливо для быстрых частиц, когда взаимодействие можно рассматривать как малое возмущение к кинетической энергии. В этом случае $\delta_l \ll 1$ и может быть выражено через $V(r)$ следующим образом:

$$\delta_l = - \frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^{\infty} V(r) j_l^2(r) r dr, \quad (2.38)$$

где $j_l(r)$ — сферическая функция Бесселя. Для амплитуды рассеяния справедлива формула Борна:

$$f(q) = - \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} V(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 dr, \quad (2.39)$$

где q — величина вектора $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (\mathbf{k}' — волновой вектор частицы после рассеяния). Формула Борна выводится в первом порядке теории возмущений, но может быть получена и из общей формулы (2.34), если, воспользовавшись малостью δ_l , разложить экспоненту и подставить явное выражение для δ_l (2.38).

Случай больших δ_l отвечает квазиклассическому приближению. Фазовые сдвиги в этом случае удовлетворяют соотношениям

$$2 \frac{d\delta_l}{dl} \pm \theta(\rho) = 0, \quad (2.40)$$

$$\frac{d\delta_l}{dl} = \frac{\pi}{2} - \rho \int_{r_0}^{\infty} \left[1 - \left(\frac{\rho}{r} \right)^2 - \frac{V(r)}{E} \right]^{-1/2} r^{-2} dr. \quad (2.41)$$

Из соотношений (2.40), (2.41) следует классическое выражение (2.16) для зависимости угла рассеяния $\theta(\rho)$ от прицельного параметра. Согласно (2.40)

$$\delta_l \sim l\theta(\rho). \quad (2.42)$$

Для квадрата амплитуды рассеяния имеет место следующее выражение через прицельный параметр и производную от $\theta(\rho)$:

$$|f(\theta)|^2 = \frac{\rho}{\frac{d\theta(\rho)}{d\rho} \sin \theta}. \quad (2.43)$$

Зависимость от потенциала взаимодействия входит в (2.42) неявным образом через $\theta(\rho)$ (см. (2.16)). Для сечения получаем классическое выражение ¹⁾

$$d\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 2\pi \sin \theta d\theta = -2\rho d\rho. \quad (2.44)$$

Интегрируя правую часть (2.44) от 0 до ρ , что отвечает интеграции левой части по θ от π до θ , получаем выражение прицельного параметра через экспериментально измеряемое сечение рассеяния:

$$\rho^2 = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\sigma(\theta) = 2 \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta. \quad (2.45)$$

Итак, приближенные соотношения, связывающие явно амплитуду рассеяния с потенциалом, имеют место в двух дополняющих друг друга приближениях. В промежуточных случаях необходимо использовать точный метод решения. Сформулируем условия применимости описанных выше приближений более подробно.

Классическое приближение, за исключением случая очень малых углов рассеяния, справедливо, когда для характеристики рассеяния необходимо задать большое число фаз, многие из

¹⁾ Минус в правой части (2.44) отражает тот факт, что росту θ отвечает уменьшение ρ .

которых велики. Приближение Борна справедливо, когда все фазовые сдвиги малы, причем при больших углах оно является менее точным, чем при малых. Для формулировки количественных критериев будем считать, что поле сосредоточено в области с линейным размером a и величина потенциала в этой области порядка D . Тогда условие

$$Da/\hbar v \gg 1 \quad (2.46)$$

отвечает классическому приближению, а противоположное

$$Da/\hbar v \ll 1 \quad (2.47)$$

— приближению Борна. Классическое приближение становится несправедливым при малых углах. Количественный критерий следует из условия $\delta_l \gg 1$, если заменить δ_l на θl согласно (2.42) и подставить вместо квантового углового момента $\hbar l$ его классическое выражение $\rho m v$:

$$\theta \gg \pi/\rho m v. \quad (2.48)$$

В случае кулоновского потенциала Ze^2/r нельзя выделить область расстояний, где потенциал значительно больше, чем вне этой области. В неравенствах (2.46), (2.47) надо заменить Da на Ze^2 . Ограничения на углы нет для обоих приближений, дающих, кстати, одинаковые результаты. Ситуация осложняется, если, начиная с некоторого расстояния, поле отличается от кулонова [112].

Различают эксперименты с высокоэнергетическими молекулярными пучками (практически наиболее удобный диапазон энергий пучка $\sim 10^3$ эВ) и низкоэнергетическими, или тепловыми. В случае высокоэнергетического рассеяния измеряется обычно интегральное сечение, включающее рассеяние на все углы, начиная с некоторого граничного угла θ_0 . Граничный угол выбирается из условия справедливости классического приближения (2.48). Измеряемый поток частиц I попадает в детектор после прохождения слоя мишени толщины d . Согласно закону Бэра

$$I = I_0 \exp[-ndS(v, \theta_0)], \quad (2.49)$$

где n — плотность газа, $S(v, \theta_0)$ — интегральное сечение упругого рассеяния, скорректированное на аппаратную функцию $c(\theta)$:

$$S(v, \theta_0) = 2\pi \int_{\theta_0}^{\pi} |f(\theta, v)|^2 c(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (2.50)$$

$c(\theta)$ — функция эффективности регистрации, изменяющаяся в пределах от 0 (при малых углах) до 1 (при больших). Функция $c(\theta)$ зависит от геометрии установки, ширины пучка и детектора,

расстояния от мишени до детектора. Важность учета корректирующих факторов была наглядно продемонстрирована в работе [113], где их введение позволило устранить существовавшее расхождение между экспериментальными значениями и весьма точным теоретическим расчетом отталкивательной части потенциала He — He в области $R \sim 0,5$ Å. Дифференциальные сечения более трудны для измерения, но зато значительно информативнее.

Применение высокоэнергетических молекулярных пучков для нахождения межмолекулярных потенциалов обязано пионерским исследованиям Амдура с сотрудниками [114] в США и группы Леонаса [110] в СССР. Из недавних работ упомянем работы [115, 116]. Обработка экспериментальных данных, как правило, может быть проведена в классическом приближении и дает отталкивательную часть потенциальной кривой, которая аппроксимируется либо потенциалом Борна — Майера, либо степенной зависимостью C_n/r^n . При рассмотрении взаимодействия молекул часто применяют потенциал аддитивного типа

$$V(R) = \sum_{i,j} A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}}, \quad (2.51)$$

где r_{ij} — расстояние между парами атомов, принадлежащими к разным молекулам, R — расстояние между центрами масс молекул. Далее, параметры потенциала подбираются так, чтобы удовлетворялась экспериментальная зависимость. Так, в работе [116] найден оптимизированный отталкивательный потенциал системы $H_2 - H_2$ типа (2.51) с помощью метода Монте-Карло со статистической погрешностью 2% (10^6 историй).

В экспериментах с пучками тепловых энергий измеряются полные сечения рассеяния

$$Q_{\text{exp}} = 2\pi \int_0^\infty |f(\theta, \nu)|^2 c(\theta) \sin \theta d\theta. \quad (2.52)$$

Характерным является в этих условиях появление целого ряда чисто квантовых эффектов [108, 109]. Для извлечения информации о потенциале требуется в этом случае квантовомеханическое рассмотрение. При этом удается получить сведения не только об отталкивательной части кривой, но и об области притяжения.

Интеграция квадрата амплитуды рассеяния (2.34) по всем углам дает полное квантовомеханическое сечение рассеяния:

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (2.53)$$

В приближении случайных фаз оказывается возможным выразить $\sigma(E)$ через скорость частицы и параметры потенциала

притяжения. В частности, для притяжения с потенциалом $-c/r^n$ получена следующая связь [117]:

$$\sigma = p(n) \left[\frac{c}{\hbar v} \right]^{2/(n-1)}, \quad (2.54)$$

где $p(n)$ — известная функция от n . Для нейтральных систем ведущим является член $-C_6/r^6$. Из (2.54) может быть получено явное выражение для константы C_6 через скорость частицы и полное сечение рассеяния, а именно [117]:

$$C_6 = 5,676 \cdot 10^{-30} v \sigma^{5/2}, \quad (2.55)$$

где все величины — в системе СГС, т. е. v в см/с, σ в см², C_6 в эрг·см⁶. Точность нахождения C_6 определяется точностью измерения полного сечения рассеяния и точностью теоретического приближения (2.54). Подробное изложение методов нахождения потенциала взаимодействия из экспериментов с низкоэнергетическими пучками дано в обзоре [109].

§ 3. Восстановление потенциала по экспериментальным данным

В предыдущем параграфе описаны наиболее распространенные методы нахождения параметров модельных потенциалов по экспериментальным данным. Потенциал с параметрами, оптимизированными по одному свойству, может существенно отличаться от потенциала, оптимизированного по другому свойству, так как различные физические свойства часто чувствительны к разным участкам потенциальной кривой. Построение достоверной потенциальной кривой с помощью модельного потенциала требует достаточной гибкости потенциала (многопараметрический либо кусочный потенциалы) и привлечения максимального количества экспериментальных данных. Поэтому представляет несомненный интерес возможность восстановления потенциала из экспериментальных данных без предварительной фиксации его аналитического вида. Такая процедура наиболее разработана в теории рассеяния, где ее называют решением обратной задачи рассеяния. Однако впервые процедура восстановления потенциала была развита для потенциальных кривых двухатомных молекул.

3.1. Метод Ридберга — Клейна — Риса. Ридбергом [118] и Клейном [119] на основе квазиклассического приближения был развит графический метод, позволяющий связать экспериментальные вращательно-колебательные уровни энергии с классическими точками поворота движения ядер, что дает возможность восстановить потенциал по спектроскопическим данным. Эта процедура была впоследствии усовершенствована Рисом [120],

развившим ее аналитическую версию, и получила название метода Ридберга — Клейна — Риса или метода РКР.

На рис. V.11 изображена потенциальная кривая двухатомной молекулы. По оси ординат отложена эффективная потенциальная энергия

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + K/r^2, \quad (3.1)$$

где K/r^2 — центробежная энергия, $K = (\hbar^2/2\mu) J(J+1)$, J — вращательное квантовое число, μ — приведенная масса молекулы. Площадь P , ограниченная некоторым уровнем E_m вращательно-колебательной энергии и потенциальной кривой, определяется интегралом

$$P = \int_{r_1}^{r_2} [E_m - V_{\text{eff}}(r)] dr. \quad (3.2)$$

Интеграл (3.2) является функцией двух параметров: E_m и K . Производные по этим параметрам очень просто связаны с точками поворота r_1 и r_2 . Действительно,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E_m} \right)_K = \int_{r_1}^{r_2} dr = r_2 - r_1, \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial K} \right)_{E_m} = - \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^3} = \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}. \quad (3.4)$$

Для нахождения r_1 и r_2 из уравнений (3.3), (3.4) необходимо выразить площадь P через экспериментально наблюдаемые величины энергий. Поскольку уровни энергии E_m достаточно часты, знание точек поворота даст нам форму потенциальной ямы.

Подынтегральное выражение в (3.2) может быть представлено в виде интеграла Эйлера 1-го рода:

$$E_m - V_{\text{eff}} = \frac{2}{\pi} \int_{V_{\text{eff}}}^{E_m} \left(\frac{E_m - E'}{E' - V_{\text{eff}}} \right)^{1/2} dE'. \quad (3.5)$$

В результате (3.2) перейдет в

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{\pi} \int_{r_1}^{r_2} dr \int_{V_{\text{eff}}}^{E_m} \left(\frac{E_m - E'}{E' - V_{\text{eff}}} \right)^{1/2} dE' = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{E_0}^{E_m} dE' (E_m - E')^{1/2} \oint \frac{dr}{(E' - V_{\text{eff}})^{1/2}}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

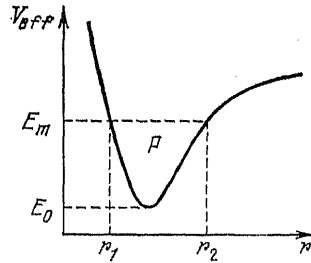


Рис. V.11. Схема, иллюстрирующая восстановление потенциальной кривой двухатомной молекулы по методу Ридберга — Клейна — Риса.

где E_0 — значение потенциальной кривой в минимуме. Введем, далее, фазовый интеграл, подчиняющийся условиям квантования Бора — Зоммерфельда:

$$I = \oint P_q dq = \oint \sqrt{2\mu(E - V_{\text{eff}})} dr = (v + 1/2)\hbar. \quad (3.7)$$

Из (3.7) следует, что

$$\frac{dI}{dE} = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \oint \frac{dr}{\sqrt{E - V_{\text{eff}}}}. \quad (3.8)$$

Соотношение (3.8) позволяет избавиться в выражении (3.6) от неизвестной функции $V_{\text{eff}}(r)$:

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi^2\mu}} \int_{E_0}^{E_m} (E_m - E')^{1/2} \frac{dI}{dE'} dE' \quad (3.9)$$

или

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi^2\mu}} \int_0^I (E_m - E')^{1/2} dI'; \quad (3.10)$$

I — значение фазового интеграла, отвечающего энергии E_m , I находится из соотношения $E'(I', K) = E_m$. Энергия вращательно-колебательных уровней может быть представлена в виде полинома по вращательным (J) и колебательным (v) квантовым числам:

$$E_{v,J} = \sum_{l,n} a_{ln} (v + 1/2)^l [J(J+1)]^n \quad (3.11)$$

или, вводя I (3.7) и K ,

$$E(I, K) = \sum_{l,n} b_{ln} I^l K^n. \quad (3.12)$$

Подставляя (3.12) вместо E' в (3.10) и дифференцируя полученные интегралы затем по E_m и K , находим точки r_1 и r_2 потенциальной кривой, отвечающие экспериментальному значению энергии E_m . Эффективный способ взятия интегралов метода РКР, устраняющий их расходимость на верхнем пределе, развит в недавней работе [121].

3.2. Решение обратной задачи рассеяния.

Общая постановка задачи. Согласно квантовой теории рассеяния, вся информация о рассеивающем потенциале содержится в фазовых сдвигах δ_l (см. выше пункт 2.3). Амплитуда рассеяния, определяющая экспериментально измеряемое сечение рассеяния, выражается через фазовые сдвиги соотношением Факсена — Хольцмарка (2.34). Интегральные соотношения, связывающие ампли-

туду рассеяния непосредственно с рассеивающим потенциалом, могут быть сформулированы лишь в двух предельных случаях: в приближении Борна, когда $\delta_l \ll 1$ (см. (2.39)), и в квазиклассическом приближении, когда $\delta_l \gg 1$ (см. (2.45) и (2.16)). В остальных случаях амплитуда рассеяния связана с рассеивающим потенциалом только косвенно, через фазовые сдвиги. При этом извлечение информации об амплитуде рассеяния и о величинах фазовых сдвигов из экспериментальных значений сечений рассеяния также является далеко не тривиальной задачей [122, 123].

Обратная задача квантовой теории рассеяния — восстановление потенциала по S -матрице фаз рассеяния — была поставлена впервые в работах Фредберга [124] и Хиллерааса [125]. Баргманн [126, 127] указал на неоднозначность ее решения и нашел класс эквивалентных потенциалов, обладающих одинаковыми фазами рассеяния и связанными состояниями. Неоднозначность определения потенциала оказалась обусловленной наличием связанных состояний [128]. В работах Марченко [129, 130] были исследованы условия, накладываемые на исходные данные обратной задачи, и показано, что достаточно задать сдвиги фаз, значения энергий и нормировочные константы связанных состояний. В явном виде задача восстановления потенциала по фазовым сдвигам для состояний с фиксированным угловым моментом была решена в работе Гельфанда и Левитана [131]. Подробное изложение их метода можно найти в книгах [132, 133]. Здесь мы ограничимся общей формулировкой для случая $l = 0$.

Исходными в методе Гельфанда — Левитана являются не фазовые сдвиги δ_l , а так называемая спектральная функция $\rho(E)$. Вследствие полноты системы волновых функций дискретного и непрерывного спектра радиального уравнения Шредингера с потенциалом $V(r)$, имеет место соотношение полноты

$$\int \varphi(E, r) \varphi(E, r') \frac{d\rho(E)}{dE} dE = \delta(r - r'), \quad (3.13)$$

где $d\rho/dE$ является весовой функцией, обеспечивающей условие (3.13). Спектральная функция $\rho(E)$ однозначно определяется, если известны нормировочные константы волновых функций связанных состояний и так называемая функция Иоста, определяемая через фазовые сдвиги и энергии связанных состояний. Предполагая $\rho(E)$ известной, Гельфанд и Левитан показали, что искомым потенциал $V(r)$ может быть представлен как

$$V(r) = 2 \frac{d}{dr} K(r, r') + V_1(r), \quad (3.14)$$

где $V_1(r)$ — произвольно выбранный потенциал со спектральной функцией $\rho_1(E)$, функция $K(r, r')$ является решением интеграль-

ного уравнения типа Фредгольма:

$$K(r, r') = g(r, r') + \int_0^r K(r, x) g(x, r') dx, \quad (3.15)$$

где вспомогательная функция:

$$g(r, r') = \int \varphi_1(E, r) \varphi_1(E, r') [d\rho_1(E) - d\rho(E)] \quad (3.16)$$

определяется через известное решение $\varphi_1(E, r)$ радиального уравнения Шредингера с потенциалом $V_1(r)$.

Решение единственно, причем для каждого набора фазовых сдвигов δ_l и энергий E_m связанных состояний существует семейство n -параметрических фазово-эквивалентных потенциалов, где n — число связанных состояний. Обратная задача рассеяния и связанные с ней проблемы широко обсуждались в отечественной математической литературе [134—136], см. также [137].

Для фиксированного значения энергии, но неопределенного значения углового момента обратная задача была рассмотрена в работах Редже и Ньютона [132, 133]. Если волновые функции состояний с фиксированным значением углового момента и различной энергией образуют полный набор, то волновые функции состояний с фиксированным значением энергии и всевозможными значениями углового момента полного набора не образуют. Это обстоятельство не позволяет применить теорему полноты (3.13) для нахождения спектральной функции, что затрудняет решение обратной задачи. Хотя количество работ, посвященных решению обратной задачи для фиксированной энергии, очень велико, разработанные процедуры неустойчивы к небольшим разбросам экспериментальных данных, к тому же дают бесконечное множество эквивалентных решений [122].

В целом приходится констатировать, что, несмотря на элегантную математическую формулировку, практическое применение развитых квантовомеханических процедур решения обратной задачи рассеяния очень затруднено. Во-первых, они требуют полноты вводимой экспериментальной информации. Так, в методе Гельфанда — Левитана требуется знание фазовых сдвигов δ_l для всех энергий связанных состояний. Вопрос о том, как повлияет на решение отсутствие части информации, остается открытым. Во-вторых, требуется решать достаточно сложное интегральное уравнение. Для устранения неопределенности, заключающейся в получении семейства эквивалентных потенциалов, необходимо привлекать дополнительную информацию о связанных состояниях.

В связи с этими трудностями практическое применение получили приближенные решения обратной задачи, основанные на квазиклассических подходах.

Квазиклассическое рассмотрение. Метод Фирсова. Впервые метод решения обратной задачи классического рассеяния для монотонного потенциала был дан Хойтом [138]. Метод Хойта требовал знания дифференциального сечения рассеяния $\sigma(\theta)$ при различных значениях энергии E . Значительно более удобный метод, требующий знания кривой $\sigma(\theta)$ только при одном значении E , был предложен Фирсовым [139]. В дальнейшем проблема восстановления потенциала в квазиклассическом и классическом приближениях разрабатывалась многими авторами. Подробное изложение практических методов восстановления потенциала содержится в обзорах Бака [122].

Ниже мы изложим метод Фирсова. В его основе лежит классическое рассмотрение движения ядер. Последнее справедливо, если момент количества движения ядер $L \gg \hbar$. Угол отклонения θ должен быть много больше \hbar/L . В опытах по рассеянию атомов и молекул эти условия почти всегда выполняются.

В качестве исходного выражения берется соотношение (2.16). Последнее может быть переписано в виде

$$\theta = \pi - 2\rho \int_{r_0}^{\infty} \frac{r^{-1} dr}{\sqrt{(1 - V(r)/E)r^2 - \rho^2}}, \quad (3.17)$$

где $E = mv_{\infty}^2/2$. Для дальнейшего удобно ввести обозначение

$$u = [1 - V(r)/E] r^2. \quad (3.18)$$

Поскольку r_0 является наименьшим расстоянием и определяется обращением подкоренного выражения в нуль, то, очевидно, $u(r_0) = [1 - V(r_0)/E] r_0^2 = \rho^2$, т. е. замена переменных (3.18) отвечает интегралу от ρ^2 до ∞ . После замены переменных в интеграле (3.17) переходит в

$$\theta = \pi - 2\rho \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln r}{|du'|} \frac{du'}{\sqrt{u' - \rho^2}}. \quad (3.19)$$

Поскольку непосредственное вычисление показывает, что

$$\rho \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln u'}{du'} \frac{du'}{\sqrt{u' - \rho^2}} = \pi, \quad (3.20)$$

то (3.19) можно записать в виде

$$\theta = \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln \left(\frac{u'}{r^2} \right)}{du'} \frac{\rho du'}{\sqrt{u' - \rho^2}}. \quad (3.21)$$

Умножим, далее, (3.21) на $d\rho/\sqrt{\rho^2 - u}$ и проинтегрируем по ρ от \sqrt{u} до ∞ :

$$\int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} = \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln \left(\frac{u'}{r^2} \right)}{du'} \frac{du'}{\sqrt{u' - \rho^2}}. \quad (3.22)$$

Используя теорему Дирихле [140], можно показать, что двойной интеграл в правой части (3.22) равен $\frac{\pi}{2} \ln \frac{r^2}{u}$. Итак,

$$\ln \frac{r^2}{u} = \frac{2}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}}, \quad (3.23)$$

или

$$r(u) = \sqrt{u} \exp \left[\frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} \right]. \quad (3.24)$$

Для нахождения $r(u)$, а отсюда уже $u(r)$ и, следовательно, $V(r)$ необходимо знать экспериментальную зависимость $\theta(\rho)$. В классической теории рассеяния прицельный параметр связан с экспериментально измеряемым дифференциальным сечением рассеяния простым соотношением (см. (2.45)):

$$\rho^2 = \frac{1}{\pi} \int_{\theta}^{\pi} \frac{d\sigma(\theta)}{d\theta} d\theta. \quad (3.25)$$

Соотношение (3.25) замыкает цепочку равенств, необходимых для восстановления потенциала.

Итак, имеем следующий порядок операций для восстановления потенциала по Фирсову: 1) экспериментальную зависимость $\sigma(\theta)$ подставляют в (3.25) и находят $\rho(\theta)$, а отсюда $\theta(\rho)$; 2) $\theta(\rho)$ подставляют в (3.24) и находят $r(u)$, откуда получают $u(r)$; 3) из определения $u(r)$ (3.18) находят $V(r)$.

Фирсов апробировал предложенную процедуру на следующем наглядном примере. Пусть экспериментальная зависимость описывается сечением Резерфорда:

$$\sigma(\theta) = \frac{q^2}{16E^2} \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (3.26)$$

Известно, что сечение Резерфорда отвечает рассеянию кулоновым полем. Найдем рассеивающее поле по вышеописанной процедуре. Для этого подставим (3.26) в (3.25):

$$\rho^2 = \frac{q^2}{8E^2} \int_0^{\pi} \frac{\sin \theta d\theta}{\sin^4(\theta/2)} = \frac{q^2}{4E^2 \lg^2(\theta/2)},$$

или

$$\theta = \pm 2 \operatorname{arctg} \frac{q}{2E\rho}. \quad (3.27)$$

Далее вычисляем с функцией (3.27) интеграл, входящий в (3.24) ¹⁾:

$$\frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} = \frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\pm \operatorname{arctg} \frac{q}{2E\rho}}{\sqrt{\rho^2 - u}} d\rho = \ln \frac{V(q/2E)^2 + u \pm q/2E}{\sqrt{u}}.$$

Согласно (3.24)

$$r(u) = \sqrt{(q/2E)^2 + u} \pm q/2E \quad (3.28)$$

откуда

$$u = r^2 \mp qr/E = r^2 (1 \mp q/rE). \quad (3.29)$$

Сравнивая (3.29) с определением u (3.18), получаем

$$V(r) = \pm q/r. \quad (3.30)$$

Метод Фирсова был успешно применен для восстановления потенциалов рассеяния атомов и ионов благородных газов в работе [141]. Для однозначности процедуры восстановления необходимо выполнение требования монотонности функции отклонения $\theta(\rho)$ и функции $u(r)$, а значит, и $V(r)$, в противном случае нельзя единственным образом определить обратные функции $\rho(\theta)$ и $r(u)$ из-за многозначности. Бак [142, 122] модифицировал метод Фирсова на случай осциллирующих функций отклонения. На рис. V.12 приведен потенциал системы Cs — Hg, восстановленный в работе [143]. Используются экспериментальные сечения для пяти различных значений энергии. Потенциалы, получаемые восстановлением каждого из этих сечений, практически наложились друг на друга (чем объясняется большая толщина линии значительной части потенциальной кривой). В табл. V.7 приведены параметры потенциальных кривых взаимодействия атомов ртути со щелочными металлами, восстанов-

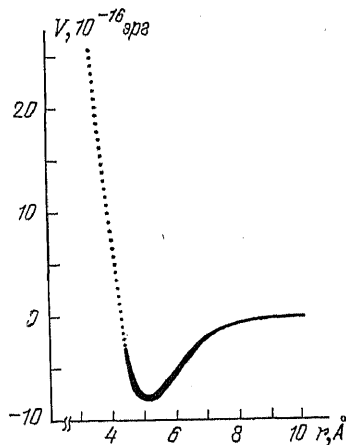


Рис. V.12. Потенциал системы Cs — Hg, восстановленный в работе [143] по модифицированной процедуре Фирсова.

Использованы экспериментальные сечения для пяти различных значений энергии.

¹⁾ Интеграл берется с помощью дифференцирования по параметру $q/2E$.

Таблица V.7. Глубина потенциальной ямы и положение минимума потенциалов взаимодействия щелочных металлов с ртутью, восстановленных по модифицированной процедуре Фирсова [122]

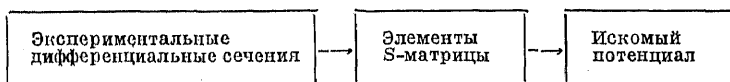
Система	ϵ , эВ	r_m , Å	Система	ϵ , эВ	r_m , Å
Li — Hg	0,408	3,00	K — Hg	0,52	4,91
Na — Hg	0,55	4,72	Cs — Hg	0,50	5,09

ленных по экспериментальным сечениям рассеяния в работах Бака с соавторами [122].

Описанные выше процедуры позволяют восстанавливать изотропный потенциал, т. е. потенциал, зависящий только от расстояния. В работе [1436] развит метод восстановления анизотропного потенциала взаимодействия атома с двухатомной молекулой, представимого в виде

$$V(r, \theta) = V_0(r) + V_2(r) P_2(\cos \theta).$$

Для восстановления потенциала (фактически потенциальной поверхности) используются экспериментальные данные по дифференциальным сечениям упругого и неупругого рассеяния на вращательных молекулярных состояниях. Метод применим к молекулам с достаточно хорошо разделенными вращательными уровнями (H_2 , HD, D_2 , в известной мере N_2). Процесс нахождения потенциала двухступенчатый, схематически он может быть представлен в виде



Использование квазиклассического приближения и метода экспоненциальных искаженных волн позволяет выразить элементы матрицы рассеяния непосредственно через измеряемые сечения. Далее находится искомый потенциал. При этом изотропная часть потенциала $V_0(r)$ определяется полным дифференциальным сечением, анизотропная $V_2(r)$ — отношением неупругого дифференциального сечения к упругому. Ряд упрощающих предположений (использование приближения экспоненциальных искаженных волн, учет только одного канала неупругого рассеяния) привел к большой простоте метода в вычислительном отношении, но в то же время ограничил область его применения. Развитая методика была апробирована на системе Ne — D_2 и позволила оценить точность нахождения анизотропной части потенциала в пределах нескольких процентов.

3.3. Восстановление потенциала из термофизических данных.

Долгое время термофизические данные традиционно использовались для нахождения параметров в различных модельных потенциалах. Методика восстановления потенциала из термофизических измерений появилась лишь в последние годы, когда в работе [144] был предложен эффективный метод восстановления потенциала из данных по вязкости. Идея метода заключается в следующем.

Согласно соотношению (2.13) вязкость

$$\eta \sim \sqrt{kT} \bar{\Omega}^{(2,2)}(T, V(r)), \quad (3.31)$$

где $\bar{\Omega}^{(2,2)}$ — приведенный интеграл столкновений, связанный с потенциалом взаимодействия через тройное интегрирование (см. (2.13)—(2.16)). В работе [144] было показано, что если при фиксированной температуре приравнять интеграл столкновений квадрату некоторого эффективного расстояния \bar{r} :

$$\bar{\Omega}^{(2,2)}(T, V(r)) = \bar{r}^2, \quad (3.32)$$

то потенциал как функцию \bar{r} можно представить в виде

$$V(\bar{r}) = G(T^*) kT, \quad (3.33)$$

где функция $G(T^*)$ зависит фактически только от единственного параметра $T^* = kT/\epsilon$ (ϵ — глубина потенциальной ямы) и очень слабо зависит от вида потенциала (проверка для различных потенциалов дает зависимость в пределах 10%; рис. V.13).

Соотношения (3.31) — (3.33) при условии, что ϵ находится из независимых измерений, позволяют развить следующую итерационную процедуру восстановления потенциала. Вначале выбирается некоторый пробный потенциал $V_0(r)$ и вычисляется функция $G(T^*) = V(\bar{r})/kT$. По экспериментальному значению $\eta(T)$ из (3.31) находят экспериментальное значение интеграла столкновений $\bar{\Omega}_{\text{exp}}^{(2,2)}$. Подставляя набор значений $G_0(T^*)$ и $\bar{\Omega}_{\text{exp}}^{(2,2)}(T)$ для разных T в (3.32), (3.33), получают набор значений (V_1, \bar{r}) , составляющих первое приближение $V_1(\bar{r})$ к искомому потенциалу. Каждая экспериментальная точка $\eta(T)$ дает одну

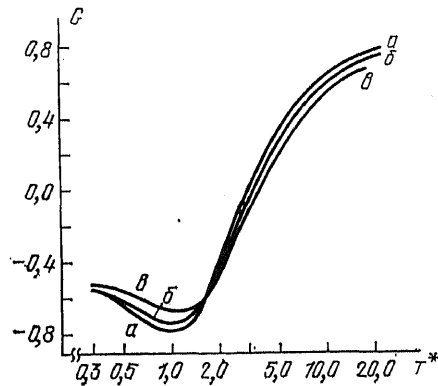


Рис. V.13. Функция $G(T^*)$, вычисленная для различных потенциалов типа Леннарда-Джонса в работе [144].

a — потенциал (9—6), $б$ — (12—6), $в$ — (18—6).

точку восстанавливаемого потенциала. Далее с потенциалом $V_1(\bar{r})$ находят по (3.33) $G_1(T^*)$, а также вычисляют приведенный интеграл столкновений $\bar{\Omega}^{(2,2)}(T, V_1(\bar{r}))$. Новые значения интеграла столкновений и функции $G_1(T^*)$ позволяют найти из (3.32), (3.33) следующее приближение к искомому потенциалу

$V_2(\bar{r})$. Процесс продолжается, пока не достигается заданная величина сходимости.

В работах [144—147] описанный выше итерационный процесс применялся к восстановлению потенциалов взаимодействия в комплексах $(Ar)_2$, $(Kr)_2$, $(Xe)_2$ по экспериментальным данным $\eta(T)$. Значение глубины потенциальной ямы ϵ выбиралось из спектроскопических данных. На рис. V.14 приведена потенциальная кривая, восстановленная из данных по температурному ходу вязкости газобразного аргона. Уже третьей итерации оказалось достаточно для очень хорошего совпадения точек потенциала, получаемых при различных начальных потенциалах $V_0(r)$. В работе [148] в процедуру обращения был включен и процесс нахождения глубины потенциальной ямы ϵ , т. е. отпала необходимость независимого

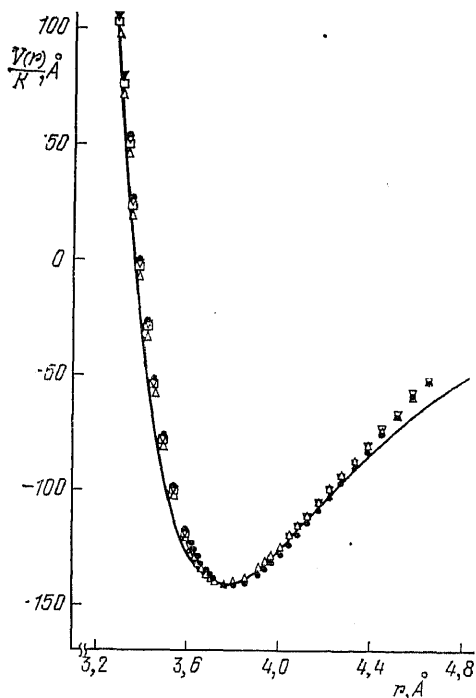


Рис. V.14. Потенциальная кривая для димера $(Ar)_2$, восстановленная из данных по вязкости в газовой фазе [144].

Точки отвечают третьей итерации для различных начальных приближений. Сплошная линия отвечает потенциалу ВВМС, вычисленному в работе [147].

определения ϵ . Расчет по модифицированной процедуре показал, что при экспериментальной ошибке измерения вязкости 1% точность восстановления потенциала составляет $\sim 5\%$.

К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных по подвижности ионов в нейтральной газовой среде [149]. Точность измерения достигает $\sim 2\%$. Виланд и Мейсон [150] развили теорию, связывающую подвижность ионов (K) и их дрейфовую скорость v_d с отношением \mathcal{E}/n (\mathcal{E} —

напряженность электрического поля, n — плотность газа нейтральных молекул), справедливую при всех температурах. Согласно [150]

$$K \equiv \frac{v_d}{\mathcal{E}} = \frac{3q}{8N} \left(\frac{\pi}{mkT_{\text{eff}}} \right)^{1/2} \left(\frac{m+M}{2M} \right)^{1/2} \frac{1+\alpha}{\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{\text{eff}})}, \quad (3.34)$$

где q, m — заряд и масса иона, M — масса нейтральной молекулы, $\bar{\Omega}^{(1,1)}$ — приведенный интеграл столкновений, определяемый аналогично $\bar{\Omega}^{(2,2)}$ в (3.31),

$$T_{\text{eff}} = 3/2 kT + 1/2 Mv_d (1 + \beta), \quad (3.35)$$

α и β — поправочные члены, учитывающие высшие приближения кинетической теории и достаточно сложно зависящие от потенциала взаимодействия. Наличие прецизионных измерений и детально развитой теории позволило авторам работы [151] развить метод восстановления потенциала из экспериментальных данных по подвижности ионов, аналогичный вышеописанному методу восстановления по вязкости.

Авторы [151] исходят из соотношений

$$V(r_a) = G(T^*) kT_{\text{eff}}, \quad (3.36)$$

$$\bar{\Omega}^{(1,1)}(T_{\text{eff}}) = \pi r_a^2, \quad (3.37)$$

$$T^* = kT_{\text{eff}}/\varepsilon. \quad (3.38)$$

Процедура восстановления потенциала может быть представлена в виде следующих последовательных этапов.

1. Экспериментальные данные по K вначале приводят к подвижности K_0 при стандартной плотности $n_0 = 2,687 \cdot 10^{19}$ см³ [149], затем, положив $\alpha = \beta = 0$, находят из (3.34), (3.35) $\bar{\Omega}_{\text{exp}}^{(1,1)}$ и T_{eff} .

2. Задавшись некоторым пробным потенциалом $V_0(r)$ и начальным значением ε , находят по (3.36) функцию $G_0(T^*)$. Обычно берет потенциал Мейсона — Шампа ($n = 6-4$).

3. По парам $(\bar{\Omega}_{\text{exp}}^{(1,1)}, T_{\text{eff}})$ с помощью (3.36), (3.37) находят набор точек (V_1, r_a) , представляющий первое приближение к искомому потенциалу.

4. С потенциалом V_1 находят K и T_{eff} , считая α и β вплоть до 3-го порядка по формулам работы [150], и уточняют ε . В результате получают новый набор $(\bar{\Omega}^{(1,1)}, T_{\text{eff}})$. По потенциалу определяют также функцию $G_1(T^*)$.

5. Используя набор $(\bar{\Omega}^{(1,1)}, T_{\text{eff}})$ и $G_1(T^*)$, найденные на этапе 4, по (3.36), (3.37) находят следующее приближение (V_2, r_a) и т. д. до достижения сходимости итерационной процедуры.

Процедура восстановления потенциала по экспериментальной подвижности ионов была успешно применена к нахождению потенциалов взаимодействия ионов Cs^+ и Rb^+ с благородными газами Ar, Kr и Xe [152, 153].

Применение описанных в этом пункте процедур восстановления потенциала базируется на малой чувствительности функции $G(T^*)$ к форме потенциала. По-видимому, это имеет место для гладких потенциалов с одним минимумом и отсутствием максимума в дальнедействующей части потенциала.

Укажем также, что в работе [154] развита усовершенствованная, по сравнению с подходом [146], процедура восстановления потенциала по второму вириальному коэффициенту.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ТАБЛИЦЫ

I.1. Таблица основных физических постоянных ¹⁾

Обозначение	Физическая постоянная	Числовое значение
$h = h/2\pi$	Постоянная Планка	$1,0545887 \cdot 10^{-27}$ эрг·с ± 57
k	Постоянная Больцмана	$1,380622 \cdot 10^{-16}$ эрг/К ± 44
N_A	Постоянная Авогадро	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹ ± 31
c	Скорость света в вакууме	$2,99792458 \cdot 10^{10}$ см/с ± 1
e	Элементарный заряд	$4,803242 \cdot 10^{-10}$ ед. СГС ± 14
m_e	Масса покоя электрона	$9,109534 \cdot 10^{-28}$ г ± 47
m_p	Масса покоя протона	$1,6726485 \cdot 10^{-24}$ г ± 86
m_p/m_e	Отношение масс протона и электрона	1836,15152 ± 70

¹⁾ Приведены значения постоянных, рекомендованные Международным советом научных организаций в 1973 г. (полный перечень постоянных опубликован в УФН, 1975, т. 115, с.623, а также в УФН, 1979, т.129, с.289).

I.2. Система атомных единиц

Единица	Обозначение, формула	Числовое значение в системе СГС
Заряд	e	$4,8032 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ
Масса	m_e	$9,1095 \cdot 10^{-28}$ г
Момент количества движения	\hbar	$1,05459 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Импульс	$p_0 = m_e e^2 / \hbar$	$1,9929 \cdot 10^{-19}$ г·см/с
Длина	$a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$	$5,2918 \cdot 10^{-7}$ см
Скорость	$v_0 = e^2 / \hbar$	$2,1877 \cdot 10^8$ см/с
Частота	$\nu_0 = m_e e^4 / \hbar^3$	$4,1341 \cdot 10^{16}$ с ⁻¹
Энергия	$\epsilon_0 = m_e e^4 / \hbar^2$	$4,3598 \cdot 10^{-11}$ эрг { $2,5418 \cdot 10^{-18}$ ед. СГС·см ² 2,5418 дебая
Дипольный момент	$d_0 = \epsilon a_0 = \hbar^2 / m_e e$	{ $1,3451 \cdot 10^{-26}$ ед. СГС·см ¹ 1,3451 букингема
Квадрупольный момент	$q_0 = \epsilon a_0^2 = \hbar^4 / m_e^2 e^3$	{ $1,3451$ букингема $1,4818 \cdot 10^{-26}$ см ¹
Поляризуемость	$\alpha_0 = a_0^3 = \hbar^6 / m_e^3 e^6$	

1.3. Таблица перевода энергетических единиц

	Дж моль	кал моль	эрг молекула	см ⁻¹ молекула	кельвин молекула	эВ молекула	ат. ед. молекула
Дж моль	1	0,2390	1,6606 · 10 ⁻¹⁷	8,3590 · 10 ⁻²	0,12027	1,0365 · 10 ⁻⁵	3,8090 · 10 ⁻⁷
кал моль	4,1840	1	6,9478 · 10 ⁻¹⁷	0,3497	0,5032	4,3370 · 10 ⁻⁵	1,5938 · 10 ⁻⁶
эрг молекула	6,0220 · 10 ¹⁶	1,4393 · 10 ¹⁶	1	5,0340 · 10 ¹⁵	7,2427 · 10 ¹⁵	6,4 · 10 ¹¹	2,2939 · 10 ¹⁰
см ⁻¹ молекула	11,963	2,8591	1,9865 · 10 ⁻¹⁶	1	1,4388	1,2398 · 10 ⁻	4,5561 · 10 ⁻⁷
кельвин молекула	8,3144	1,9872	1,3807 · 10 ⁻¹⁶	0,6950	1	8,6174 · 10 ⁻⁵	3 · 1668 · 10 ⁻⁶
эВ молекула	9,6476 · 10 ⁴	2,3058 · 10 ⁴	1,6021 · 10 ⁻¹²	8,0655 · 10 ²	1,1605 · 10 ⁴	1	3,6749 · 10 ⁻²
ат. ед. молекула	2,6253 · 10 ⁶	6,2745 · 10 ⁶	4,3596 · 10 ⁻¹¹	2,1948 · 10 ⁶	3,1580 · 10 ⁶	27,2116	1

1 Дж/моль = N_A^{-1} Дж/молекула = $10^3 N_A^{-1}$ эрг/молекула (значение постоянной Авогадро N_A приведено выше, в таблице основных физических постоянных). В качестве калории взята «термохимическая калория».

II. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

§ 1. Адиабатическое приближение

При построении последовательной теории межмолекулярных сил необходимо учитывать квантовый характер движения электронов и ядер. При строгой постановке задача сводится к решению уравнения Шредингера для системы взаимодействующих молекул.

Рассмотрим систему из двух взаимодействующих молекул A и B , содержащую $n_A + n_B = n$ ядер и $N_A + N_B = N$ электронов. Обозначим в лабораторной системе координат через R' совокупность $3n$ координат ядер, через r' — совокупность $3N$ координат электронов системы. Волновая функция взаимодействующей системы должна удовлетворять стационарному уравнению Шредингера

$$H\psi(R', r') = E\psi(R', r'), \quad (\text{П.1.1})$$

где гамильтониан системы при пренебрежении релятивистскими взаимодействиями имеет в атомной системе единиц ($\hbar = e = m = 1$) следующий вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|r'_i - R'_a|} + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r'_i - r'_j|} + \sum_{a < b}^N \frac{Z_a Z_b}{|R'_a - R'_b|}. \quad (\text{П.1.2})$$

Все радиус-векторы отсчитываются от начала лабораторной системы координат, M_a — масса ядра a в атомной системе единиц, т. е. в единицах массы электрона, Z_a — заряд ядра a .

Уравнение (П.1.1) может быть решено только приближенно. Единственной молекулярной системой, для которой имеется точное решение, является ион H_2^+ . Существенное упрощение при решении уравнения Шредингера достигается вследствие возможности разделения электронного и ядерного движения. Для наглядности рассмотрим эту проблему на примере двух взаимодействующих атомов.

Поскольку энергия взаимодействия является функцией только относительных расстояний между частицами, естественно перейти к системе центра масс, выделив движение системы как целого. Эта процедура неоднозначна [1, 2]. Удобным набором относительных координат является следующий [3—5]:

$$R = R'_a - R'_b, \quad r_i = r'_i - \frac{M_a R'_a + M_b R'_b}{M_a + M_b}. \quad (\text{П.1.3})$$

После выделения движения центра масс получаем гамильтониан относительного движения

$$H = H_e + K_R, \quad (\text{П.1.4})$$

где H_e — гамильтониан в приближении замороженных ядер:

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{Z_b}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b}{R}. \quad (\text{П.1.5})$$

В (П.1.5) введены сокращенные обозначения: r_{ai} — расстояние от i -го электрона до a -го ядра, r_{ij} — расстояние между электронами i и j .

Оператор K_R состоит из оператора кинетической энергии относительного движения ядер и так называемого масс-поляризационного члена:

$$K_R = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2(M_a + M_b)} \left(\sum_i \nabla_i \right)^2, \quad (\text{П.1.6})$$

где $\mu = M_a M_b / (M_a + M_b)$ — приведенная масса ядер.

Поскольку электроны вследствие малой массы движутся значительно быстрее ядер, ядра можно в нулевом приближении считать покоящимися. Тогда волновая функция электронного движения $\psi_n(r, R)$ будет зависеть от расстояния R между ядрами как от параметра (через r мы обозначили совокупность $3N$ координат всех электронов в системе центра масс) и удовлетворять уравнению Шредингера с гамильтонианом (П.1.5):

$$H_e \psi_n(r, R) = E_n(R) \psi_n(r, R), \quad (\text{П.1.7})$$

где энергия n -го электронного состояния $E(R)$ является функцией расстояния между ядрами.

Решение уравнения Шредингера для системы с полным гамильтонианом относительного движения (П.1.4)

$$H \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (\text{П.1.8})$$

может быть представлено в виде ряда по полному набору собственных функций $\{\psi_n(r, R)\}$ гамильтониана H_e :

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \psi_n(r, R). \quad (\text{П.1.9})$$

Коэффициенты $\chi(\mathbf{R})$ в этом ряду записаны как функции вектора \mathbf{R} , что означает их зависимость от трех координат относительного движения ядер. Если теперь подставить (П.1.9) в уравнение (П.1.8), умножить на $\psi_n^*(r, R)$ и проинтегрировать по координатам электронов r , то после учета свойства ортогональности функций набора $\{\psi_n(r, R)\}$ получим следующую бесконечную зацепляющуюся систему уравнений:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_m(\mathbf{R}) = \sum_n A_{mn}(R) \chi_n(\mathbf{R}), \quad m = 1, 2, \dots, \quad (\text{П.1.10})$$

где оператор $A_{mn}(R)$ в правой части равен

$$A_{mn}(R) = \int \psi_m^*(r, R) \left[\frac{1}{\mu} \nabla_R \psi_n(r, R) \nabla_R - K_R \psi_n(r, R) \right] dV_r. \quad (\text{П.1.11})$$

Система уравнений (П.1.10) является точной. Решить ее можно только приближенно.

Большая разница в массах ядер и электронов приводит к малости члена $A_{mn}(R) \chi_n(\mathbf{R})$ [6, 7]. Адиабатическое приближение заключается в отделении ядерного движения от электронного и может быть проведено несколькими способами. Приближение Борна —Oppенгеймера отвечает приравнению нулю правой части уравнений (П.1.10). В результате уравнения (П.1.10) распадаются на систему независимых уравнений Шредингера

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) \right] \chi_{mv}(\mathbf{R}) = E_{mv} \chi_{mv}(\mathbf{R}), \quad (\text{П.1.12})$$

в которой энергия движения электронов в квантовом состоянии m является потенциальной энергией для движения ядер, ее принято называть *адиабатическим потенциалом*.

Итак, в приближении Борна — Оппенгеймера волновая функция системы сводится к простому произведению

$$\Psi_{mv}(r, \mathbf{R}) = \psi_m(r, R)\chi_{mv}(\mathbf{R}). \quad (\text{П.1.13})$$

Каждому m -му квантовому состоянию электронов соответствует набор состояний движения ядер, характеризующихся квантовыми числами v . Равновесная конфигурация ядер (в рассматриваемом случае — равновесное расстояние R_0) определяется из условия минимума потенциальной энергии $E_m(R)$. Вблизи положения равновесия движение ядер в свою очередь может быть приближенно разложено на колебания относительно положения равновесия и вращения системы как целого, а волновая функция движения ядер представлена в виде произведения колебательной волновой функции на вращательную:

$$\chi_{mv}(\mathbf{R}) = \Lambda_{mv}(Q)\theta_{MK}^J(\phi), \quad (\text{П.1.14})$$

где v нумеруют колебательные состояния, Q — нормальная координата, соответствующая в данном случае с отклонением межъядерного расстояния от равновесного, M — проекция углового момента вращательного движения J на ось z в лабораторной системе координат, K — проекция момента J на ось молекулы, ϕ — совокупность углов Эйлера.

При расчетах колебательных задач с малыми отклонениями ядер от положения равновесия часто пользуются так называемым *грубым адиабатическим приближением*, или *приближением Кондона*, когда электронная волновая функция находится только при равновесном межъядерном расстоянии R_0 :

$$\Psi_{mv}(r, \mathbf{R}) = \psi_m(r, R_0)\chi_{mv}(\mathbf{R}). \quad (\text{П.1.15})$$

Наилучшее адиабатическое приближение, или *приближение Борна* [8], отвечает расщеплению системы (П.1.10) при сохранении диагональных членов $A_{mm}(R)$. Уравнение (П.1.12) заменяется на

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) \right] \chi_{mv}(R) = E_{mv} \chi_{mv}(\mathbf{R}), \quad (\text{П.1.16})$$

где потенциальная энергия $V_m(R)$ равна

$$V_m(R) = E_m(R) - A_{mm}(R).$$

Диагональный элемент $A_{mm}(R)$ является поправкой к потенциальной энергии, возникающей вследствие связи между электронным и ядерным движениями.

Точность адиабатического приближения была оценена в прецизионных расчетах Колоса и Вольниевича [9—11]. Сравнение адиабатических термов молекулы H_2 с имеющимися экспериментальными данными позволяет оценить погрешность в значениях энергии в области равновесных состояний $\sim 10^{-3}\%$. Тем не менее следует обратить внимание, что учет неадиабатичности может приводить к качественно новым результатам. Так, согласно расчетам Вольниевича [12], молекула HD в основном колебательном состоянии обладает в неадиабатическом приближении отличным от нуля дипольным моментом, что подтверждается экспериментом ($d_{\text{HD}} = 5,85 \cdot 10^{-4} D$ [13]), в то время как в адиабатическом приближении дипольный момент $d_{\text{HD}} = d_{\text{H}_2} = 0$. Анализ точности адиабатического приближения и различного рода поправок к нему содержится в работах [6—8, 14, 15].

В заключение раздела отметим, что проведенное выше разделение электронного и ядерного движения справедливо только в случае невырожденных электронных состояний системы. В случае вырождения члены $A_{mn}(R)\chi_n(R)$ в (П.1.10) перестают быть малыми и не могут быть отброшены. В результате электронное и ядерное движение не разделяются. Состояния системы, называемые электронно-колебательными или вибронными, получаются путем решения системы уравнений типа (П.1.10), но конечного порядка, равного кратности вырождения электронного состояния. Адиабатический потенциал $E_m(R)$ теряет наглядный физический смысл потенциальной энергии ядер, становясь чисто формальным понятием. Необычное поведение адиабатического потенциала в случае электронного вырождения и вытекающие отсюда физические следствия получили в литературе название *эффекта Яна — Теллера*, подробнее см. [16—18].

§ 2. Метод самосогласованного поля; учет электронной корреляции

Один из наиболее эффективных методов приближенного решения электронного уравнения Шредингера был предложен впервые в работах Хартри и Фока и носит название *метода Хартри — Фока* или *метода самосогласованного поля*. В этом методе каждый электрон рассматривается движущимся независимо от других в некотором самосогласованном поле, образуемом остальными электронами и фиксированной конфигурацией ядер, и характеризуется одноэлектронной волновой функцией, которую принято называть *орбиталью*. Обозначим орбиталь $\varphi_m(\mathbf{r})$, где m — совокупность квантовых чисел, описывающих одноэлектронное состояние. В связи с двумя возможными направлениями спина электрона (обозначим соответствующие спиновые функции η_α и η_β) на каждой орбитали может находиться два электрона со спаренными спинами, т. е. электроны с орбиталью φ_m описываются двумя *спин-орбиталями*:

$$\psi_{m\alpha}(x) = \varphi_m(\mathbf{r})\eta_\alpha(\sigma), \quad \psi_{m\beta}(x) = \varphi_m(\mathbf{r})\eta_\beta(\sigma), \quad (\text{П.2.1})$$

где x обозначает совокупность четырех координат электрона, включая спиновую координату σ .

Если все орбитали в электронной конфигурации двукратно заполнены, имеем так называемую заполненную оболочку с полным электронным спином $S = 0$. Волновую функцию, удовлетворяющую принципу Паули и описывающую конфигурацию с заполненными оболочками с $S = 0$, удобно представить в виде детерминанта:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \psi_{1\alpha} \psi_{1\beta} \dots \psi_{\frac{N}{2}\beta} \right| =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(x_1) & \psi_{1\beta}(x_1) & \dots & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(x_1) \\ \psi_{1\alpha}(x_2) & \psi_{1\beta}(x_2) & \dots & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{1\alpha}(x_N) & \psi_{1\beta}(x_N) & \dots & \psi_{\frac{N}{2}\beta}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{П.2.2})$$

Множитель перед детерминантом обеспечивает нормировку волновой функции при условии ортонормированности набора орбиталей $\{\varphi_m\}$. Детерминант (П.2.2) описывает основное состояние большинства молекул и комплексов.

Для нахождения уравнений, которым должны удовлетворять одноэлектронные функции в методе Хартри — Фока, исходят из вариационного при-

щина ¹⁾

$$\delta E \equiv \delta \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{П.2.3})$$

с дополнительным условием

$$|\langle \Psi | \Psi \rangle| = 1, \quad (\text{П.2.4})$$

но в качестве конкурирующих функций допускаются только детерминанты (П.2.2) из одноэлектронных функций. Поскольку при произвольных многоэлектронных функциях Ψ из вариационного принципа (П.2.3), (П.2.4) следует уравнение Шредингера [19], то, решив вариационную задачу с детерминантной волновой функцией, мы найдем наилучшую функцию такого вида.

Электронный гамильтониан H_e (П.1.5) может быть представлен в виде суммы членов, зависящих от координат одного электрона и суммы двухэлектронных членов:

$$H_e = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} g(i, j). \quad (\text{П.2.5})$$

Непосредственное вычисление средней энергии системы электронов в состоянии, описываемом однодетерминантной волновой функцией (П.2.2) (см. [20, 21]), приводит к

$$E = 2 \sum_n h_n + \sum_{n, m} (2J_{nm} - K_{nm}), \quad (\text{П.2.6})$$

где

$$h_n = \langle \varphi_n(i) | h(i) | \varphi_n(i) \rangle \quad (\text{П.2.7})$$

— одноэлектронный интеграл,

$$J_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g(i, j) | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle \equiv \int |\varphi_n(i)|^2 |\varphi_m(j)|^2 g(i, j) dV_i dV_j, \quad (\text{П.2.8})$$

$$K_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m^*(j) | g(i, j) | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle \equiv \int \varphi_n^*(i) \varphi_m(i) \varphi_m^*(j) \varphi_n(j) g(i, j) dV_i dV_j \quad (\text{П.2.9})$$

— двухэлектронные кулоновский и обменный интегралы. Для вывода уравнений Хартри — Фока эти интегралы удобно записать как одноэлектронные, введя кулоновский \hat{J}_m и обменный \hat{K}_m операторы, определяемые соотношениями [21]

$$\hat{J}_m(i) \varphi_n(i) = \left[\int \varphi_m^*(j) \varphi_m(j) g(i, j) dV_j \right] \varphi_n(i), \quad (\text{П.2.10})$$

$$\hat{K}_m(i) \varphi_n(i) = \left[\int \varphi_m^*(j) \varphi_n(j) g(i, j) dV_j \right] \varphi_m(i). \quad (\text{П.2.11})$$

Операторы (П.2.10), (П.2.11) позволяют записать кулоновский и обменный интегралы как

$$J_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{J}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{J}_n | \varphi_m \rangle, \quad (\text{П.2.12})$$

$$K_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{K}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{K}_n | \varphi_m \rangle. \quad (\text{П.2.13})$$

¹⁾ При обозначении матричных элементов применяется дираковская символика записи через векторы: «бра» $\langle \Psi |$ и «кет» $| \Psi \rangle$:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi dV.$$

Название «бра» и «кет» соответствуют двум частям английского слова «bracket» (скобка), так как скалярное произведение бра-вектора $\langle \Psi |$ на кет-вектор $| \Psi \rangle$ изображается скобкой: $\langle \Psi | \Psi \rangle$.

В результате выражение для энергии (П.2.6) может быть представлено в виде

$$E = 2 \sum_n \langle \varphi_n | h | \varphi_n \rangle + \sum_{n, m} \langle \varphi_n | 2\hat{J}_m - \hat{K}_m | \varphi_n \rangle. \quad (\text{П.2.14})$$

Задача состоит в нахождении набора орбиталей, минимизирующего энергию (П.2.14) и удовлетворяющего условиям ортонормированности

$$\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad (\text{П.2.15})$$

и сводится к нахождению безусловного экстремума функционала

$$I = \sum_n \langle \varphi_n | 2h + \sum_m (2\hat{J}_m - \hat{K}_m) | \varphi_n \rangle - \sum_{n, m} \varepsilon_{mn} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle, \quad (\text{П.2.16})$$

где ε_{mn} — множители Лагранжа.

Найди первую вариацию функционала δI и приравняв ее нулю, из условия независимости вариаций $\delta \varphi_n^*$ и $\delta \varphi_n$ получаем уравнение, которому должны удовлетворять орбитали, минимизирующие энергию конфигурации замкнутых оболочек,

$$\hat{F}(i) \varphi_n(i) = \sum_m \varepsilon_{mn} \varphi_m(i) \quad (\text{П.2.17})$$

с одноэлектронным оператором

$$\hat{F} = h + \sum_m (2\hat{J}_m - \hat{K}_m), \quad (\text{П.2.18})$$

который принято называть *оператором Фока* или *фокианом*.

Нетрудно показать [21], что оператор (П.2.18) инвариантен относительно унитарного преобразования орбиталей. Всегда существует такое унитарное преобразование, которое диагонализует эрмитову матрицу множителей Лагранжа $\|\varepsilon_{mn}\|$. Поэтому без ограничения общности уравнение (П.2.17) может быть записано в виде уравнения на собственные значения оператора \hat{F} :

$$\hat{F}(i) \varphi_n(i) = \varepsilon_n \varphi_n(i), \quad (\text{П.2.19})$$

где ε_n имеет смысл энергии электрона на орбитали φ_n . Это и есть уравнение Хартри — Фока для электронной конфигурации с замкнутыми оболочками¹⁾.

Оператор \hat{F} , как следует из (П.2.10), (П.2.11), зависит от искоемых орбиталей, что очень затрудняет решение уравнения Хартри — Фока.

Уравнение Хартри — Фока относится к классу нелинейных интегродифференциальных уравнений, его решение ищут обычно методом последовательных приближений (итераций). Вначале выбирают исходный набор орбиталей, по возможности более близкий к специфике задачи, и подставляют его в выражение для оператора \hat{F} . Затем, решая задачу на собственные значения, находят новый набор орбиталей, снова подставляют его в выражение для \hat{F} и т. д. до достижения самосогласования.

Для атомов, вследствие наличия центральной симметрии, переменные в уравнении Хартри — Фока разделяются. Интегрирование по угловым переменным позволяет свести задачу к уравнениям Хартри — Фока для радиальной функции [23]. Решение последних может быть проведено методом числен-

¹⁾ Вывод уравнений самосогласованного поля для произвольной электронной конфигурации в состоянии с определенным значением [полного, электронного спина] S см. в [22].

ного интегрирования. Для молекул, тем более для системы молекул, провести разделение переменных не удастся и процесс решения чрезвычайно усложняется. Рутан [24] и независимо Холл [24] предложили представить искомым варьируемым функциям в виде линейных разложений по заданному базисному набору $\{\phi_q\}$ и варьировать только коэффициенты c_{qn} в этих разложениях:

$$\Psi_n = \sum_{q=1}^v c_{qn} \phi_q. \quad (\text{П.2.20})$$

В результате интегро-дифференциальное уравнение Хартри — Фока для орбиталей заменяется системой нелинейных алгебраических уравнений для коэффициентов, записываемой в матричном виде как

$$F c_n = \varepsilon_n S c_n, \quad (\text{П.2.24})$$

где F и S — квадратные матрицы порядка $v \times v$ на базисных функциях ϕ_q , F — матрица оператора \hat{F} , S — матрица интегралов перекрывания $\langle \phi_q | \phi_r \rangle$, c_n — однострочковая матрица искоемых коэффициентов c_{qn} . Уравнение (П.2.24) принято называть уравнением Рутана. Для метода самосогласованного поля принято сокращение ССП, а его алгебраический вариант обозначают ССП МО ЛКАО (молекулярные орбитали — линейные комбинации атомных орбиталей).

Матрица F зависит квадратично от искоемых коэффициентов, так что (П.2.24) представляет собой систему алгебраических уравнений третьего порядка по неизвестным коэффициентам, решение которой ищется методом итераций до полного самосогласования. Точность метода Рутана тем больше, чем больше набор базисных функций. Обычно используемые наборы представляют собой либо слейтеровские, либо гауссовы функции; характеристику различных базисных наборов см. в [25]; [26], гл. I, II. Для достаточно больших наборов получаемые решения близки к точным хартри-фоковским решениям. Однако для многоатомных систем использование больших наборов неэкономично, так как процесс самосогласования включает очень трудоемкую процедуру вычисления многоцентровых молекулярных интегралов, количество которых растет как четвертая степень от количества функций в базисном наборе. Более подробно о методах решения уравнений Хартри — Фока — Рутана см. в [27, 28]. Полученные этим методом результаты расчета потенциальных поверхностей межмолекулярной энергии обсуждаются нами в гл. III.

Расчет *ab initio* по методу ССП хорошо передает свойства молекул, зависящие от зарядового распределения. Так, точность вычисления дипольных, квадрупольных моментов и других величин, определяемых одноэлектронной матрицей плотности, достигает $1 \div 5\%$ [29—31]. Хорошо предсказывается равновесное расстояние, т. е. точка минимума потенциальной кривой. Хуже обстоит дело с расчетом энергии. Хотя относительная ошибка в расчете полной энергии составляет несколько процентов и меньше, она сравнима по величине с энергией диссоциации. Так, в приближении метода ССП основное состояние стабильной молекулы F_2 получается отталкивательным [32]. В результате расчеты по методу Хартри — Фока могут неверно предсказывать устойчивость комплексов. Причем величина ошибки растет с увеличением расстояния между подсистемами. Для многих молекул неверно предсказываются продукты диссоциации, например для молекул LiH , N_2 [33].

Все эти ошибки являются следствием одночастичного приближения, лежащего в основе метода Хартри — Фока. Для улучшения результатов необходимо более полно учесть влияние электронов друг на друга, иными словами, необходимо более полно учесть корреляцию электронов.

В реальной системе движение каждого электрона скоррелировано с движением остальных электронов. На это указывает уже закон взаимодействия

электронов. Вследствие кулоновского отталкивания сближение двух электронов энергетически невыгодно, поскольку энергия их взаимодействия, характеризующаяся оператором e^2/r_{12} , стремится к бесконечности при стремлении r_{12} к нулю. Можно сказать, что каждый электрон окружен по отношению к другим электронам «кулоновской дыркой».

Частично в методе Хартри — Фока корреляция учитывается вследствие удовлетворения принципу Паули. Поскольку в одном квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, по аналогии с кулоновской можно говорить и о «фермиевской дырке». Однако такая корреляция имеет место только по отношению к электронам с одинаково направленными спинами. На электроны с разными направлениями спинов антисимметризация волновой функции никаких ограничений не накладывает.

В связи с тем, что в методе Хартри — Фока корреляция частично учитывается, существующее определение энергии корреляции является в известной степени условным. Принято следующее определение [34]: *энергия корреляции* E_{corr} для некоторого состояния заданного гамильтониана называется разность между точным собственным значением гамильтониана в этом состоянии и значением, получаемым в приближении Хартри — Фока. К настоящему времени разработано большое количество различных способов учета энергии электронной корреляции, их обзор см. в [20, 26, 35, 36].

Как впервые указал Вигнер [37], наибольшую часть энергии корреляции электронов составляют парные корреляции. Естественным путем учета парных корреляций является введение в волновую функцию межэлектронных расстояний. Для двухэлектронных систем введение межэлектронного расстояния в вариационную функцию было осуществлено еще в классических работах Хиллерааса [38] по расчету He и в расчете Джеймса и Кулиджа [39] молекулы H_2 . Для многоэлектронных систем парные корреляции могут быть учтены построением многоэлектронной волновой функции из двухэлектронных функций $\psi(x_i, x_j)$, получивших название *геминалей*. Естественным обобщением детерминантного представления является запись волновой функции системы в виде антисимметризованного произведения геминалей [40, 41]. Практическим путем нахождения геминалей является решение вариационной задачи с разложением геминалей на одноэлектронном базисе, в качестве которого удобно использовать так называемые *натуральные орбитали*, диагонализующие матрицу плотности первого порядка [42—44].

Большее применение в межмолекулярных расчетах получил метод учета электронной корреляции, заключающийся в наложении электронных конфигураций. Суть его в следующем.

Пусть задан полный набор одноэлектронных функций $\{\psi_n\}$, являющийся решением некоторого одноэлектронного уравнения Шредингера. Любые N спин-орбиталей из этого набора могут быть выбраны в качестве конфигурации K для N -электронной системы. Всего можно образовать бесконечное количество таких конфигураций. Антисимметричные функции $\Psi(K)$, отвечающие каждой из таких конфигураций, образуют полный набор N -электронных антисимметричных функций. Следовательно, без всяких ограничений общности неизвестное нам точное решение уравнения Шредингера может быть представлено в виде ряда по функциям конфигураций:

$$\Psi = \sum_K c_K \Psi(K). \quad (\text{П.2.22})$$

Подстановка функции (П.2.22) в вариационный принцип (П.2.3), (П.2.4), записанный в виде

$$\delta \langle \Psi | H_e - E | \Psi \rangle = 0, \quad (\text{П.2.23})$$

приводит к бесконечной системе линейных уравнений для коэффициентов c_K

и энергии E :

$$\sum_{K'} [\langle \Psi(K) | H_e | \Psi(K') \rangle - E \delta_{KK'}] = 0, \quad K = 1, 2, \dots \quad (\text{П.2.24})$$

В качестве одноэлектронных функций может быть использован произвольный набор, в частности атомные слейтеровские функции, как это и имеет место в методе валентных схем (см., например, гл. VI в [20]). Часто в качестве набора $\{\psi_n\}$ берут решения уравнений Хартри — Фока — Рутана. В практических расчетах, естественно, исходят из ограниченного базисного набора. Так как конфигурационный ряд является сходящимся, расчет тем точнее, чем больше конфигураций принимается в учет. В работах [45, 46] был предложен метод выбора наиболее существенных конфигураций, основанный на оценке их вклада по теории возмущений, см. также [47]. Значительное улучшение сходимости конфигурационного ряда достигается построением конфигураций на натуральных орбиталях. Это было наглядно продемонстрировано на примере расчета молекулы H_2 в работе [48]. Итерационный метод нахождения натуральных орбиталей развит Бендером и Дэвидсоном [49].

Сходимость конфигурационного разложения резко улучшается при одновременном варьировании орбиталей и коэффициентов c_K в конфигурационном ряду (П.2.22). Самосогласованный вариант метода конфигурационного взаимодействия (сокращенно МК ССП) был впервые рассмотрен Френкелем [50]. Френкель отметил важное свойство независимости вариационных условий, накладываемых на коэффициенты при конфигурациях, и вариационных условий, накладываемых на одноэлектронные функции. Юцисом [51] была дана строгая формулировка уравнений МК ССП для атомов. Разработка и практическая реализация метода МК ССП для двухатомных молекул была осуществлена в работах Даса и Вала, см. обзор [52], а также гл. III в [26].

§ 3. Теория возмущений

3.1. Формализмы Бриллюэна — Вигнера и Релея — Шредингера. Задача приближенного решения уравнения Шредингера

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (\text{П.3.1})$$

существенным образом упрощается, если гамильтониан системы может быть представлен в виде суммы:

$$H = H_0 + V, \quad (\text{П.3.2})$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенной задачи,

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \quad (\text{П.3.3})$$

решение которой предполагается известным, а оператор V является малой поправкой (возмущением) к оператору H_0 . В этом случае решение точного уравнения Шредингера может быть выражено через решения невозмущенного уравнения (П.3.3) в виде ряда по степеням V . Такое представление неоднозначно. Существует несколько различных формализмов теории возмущений. Наиболее компактный вид ряды теории возмущений приобретает, если воспользоваться формализмом проекционных операторов.

Пусть $|\eta\rangle$ обозначает вектор в бесконечномерном гильбертовом пространстве, удовлетворяющий условию нормировки $\langle \eta | \eta \rangle = 1$ и соответствующий некоторой нормированной, в общем случае многоэлектронной,

волновой функции η . Введем оператор, записываемый символически как ¹⁾

$$\hat{P}_\eta \Leftarrow |\eta\rangle \langle \eta|. \quad (\text{П.3.4})$$

Согласно правилам действия с дираковскими символами (см. сноску на стр. 277) действие оператора \hat{P}_η на произвольный вектор $|\varphi\rangle$ выделяет его компоненту вдоль направления $|\eta\rangle$. Действительно,

$$\hat{P}_\eta |\varphi\rangle = |\eta\rangle \langle \eta | \varphi \rangle. \quad (\text{П.3.5})$$

Оператор \hat{P}_η является *проекторным* оператором, так как он проектирует вектор $|\varphi\rangle$ на направление $|\eta\rangle$. Для ортогональных векторов $\langle \eta | \varphi \rangle = 0$ и из (П.3.5), естественно, следует $\hat{P}_\eta |\varphi\rangle = 0$. Нетрудно проверить, что оператор \hat{P}_η обладает присущим операторам проектирования свойством идемпотентности, т. е.

$$\hat{P}_\eta^2 = \hat{P}_\eta. \quad (\text{П.3.6})$$

Введем, далее, дополнительный к \hat{P}_η проекционный оператор

$$\hat{O}_\eta = 1 - \hat{P}_\eta, \quad (\text{П.3.7})$$

проектирующий произвольный вектор $|\varphi\rangle$ на множество векторов, ортогональное вектору $|\eta\rangle$:

$$\langle \eta | \hat{O}_\eta |\varphi\rangle = \langle \eta | \varphi \rangle - \langle \eta | \eta \rangle \langle \eta | \varphi \rangle = 0.$$

Если не накладывать на искомую собственную функцию уравнения (П.3.4) условия нормировки, то она может быть записана в виде суммы:

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + |\xi\rangle, \quad (\text{П.3.8})$$

где добавка, обусловленная возмущением, ортогональна невозмущенной функции

$$\langle \psi_n^{(0)} | \xi \rangle = 0 \quad (\text{П.3.9})$$

что приводит к так называемому *условию промежуточной нормировки*

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1. \quad (\text{П.3.10})$$

Обозначим проекционный оператор (П.3.4) на состояние $|\psi_n^{(0)}\rangle$ через \hat{P}_0 , а дополнительный к нему — \hat{Q}_0 . Из равенств (П.3.8) — (П.3.10) следует, что $|\xi\rangle = \hat{Q}_0 |\psi_n\rangle$, или

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{Q}_0 |\psi_n\rangle. \quad (\text{П.3.11})$$

Уравнение Шредингера (П.3.1), (П.3.2) может быть тождественно преобразовано к виду

$$(\Omega - H_0) |\psi_n\rangle = (\Omega - E_n + V) |\psi_n\rangle, \quad (\text{П.3.12})$$

¹⁾ В случае ненормированных состояний оператор (П.3.4) заменяется на

$$\hat{P}_\eta = \frac{|\eta\rangle \langle \eta|}{\langle \eta | \eta \rangle}. \quad (\text{П.3.4a})$$

где Ω — произвольное число. Введи обратный оператор $(\Omega - H_0)^{-1}$, перепишем (П.3.12):

$$|\psi_n\rangle = (\Omega - H_0)^{-1} (\Omega - E_n + V) |\psi_n\rangle. \quad (\text{П.3.13})$$

Для нахождения результата действия оператора $(\Omega - H_0)^{-1}$ на $|\psi_n\rangle$ необходимо предварительно разложить $|\psi_n\rangle$ по собственным векторам оператора H_0 :

$$|\psi_n\rangle = \sum c_n |\psi_n^{(0)}\rangle;$$

тогда нетрудно убедиться, что

$$(\Omega - H_0)^{-1} |\psi_n\rangle = \sum_n c_n (\Omega - E_n^{(0)})^{-1} |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (\text{П.3.14})$$

так как действие оператора $(\Omega - H_0)$ на (П.3.14) приводит к

$$(\Omega - H_0) (\Omega - H_0)^{-1} |\psi_n\rangle = \sum_n c_n (\Omega - E_n^{(0)})^{-1} (\Omega - E_n^{(0)}) |\psi_n^{(0)}\rangle = |\psi_n\rangle$$

в полном соответствии с определением обратного оператора.

Подставим (П.3.13) в (П.3.11), обозначив через $\hat{R}_0(\Omega)$ оператор, называемый *резольвентой*:

$$\hat{R}_0(\Omega) = \hat{Q}_0 (\Omega - H_0)^{-1} = (\Omega - H_0)^{-1} \hat{Q}_0; \quad (\text{П.3.15})$$

тогда

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{R}_0(\Omega) (\Omega - E_n + V) |\psi_n\rangle. \quad (\text{П.3.16})$$

Уравнение (П.3.16) решаем методом итераций, подставляя в правую часть уравнения на первом шаге итерации вместо $|\psi_n\rangle$ вектор $|\psi_n^{(0)}\rangle$:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \{\hat{R}_0(\Omega) (\Omega - E_n + V)\}^k |\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (\text{П.3.17})$$

Для нахождения энергии умножим уравнение (П.3.1) слева на $\psi_n^{(0)*}$ и проинтегрируем:

$$\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n \rangle = E_n \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle. \quad (\text{П.3.18})$$

Действие оператора H_0 на бра-вектор $\langle \psi_n^{(0)} |$ преобразует первый член в (П.3.18) в $E_0 \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle$. Учитывая условие промежуточной нормировки, получаем выражение для сдвига уровня:

$$E_n - E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n \rangle, \quad (\text{П.3.19})$$

в которое далее надо подставить в качестве $|\psi_n\rangle$ разложение (П.3.17):

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \psi_n^{(0)} | V \{\hat{R}_0(\Omega) (\Omega - E_n + V)\}^k | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (\text{П.3.20})$$

Формулы теории возмущений Бриллюэна — Вигнера непосредственно получаются из (П.3.17) и (П.3.20), если положить в них $\Omega = E_n$:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \{\hat{R}_0(E_n) V\}^k |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (\text{П.3.21})$$

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \psi_n^{(0)} | V \{\hat{R}_0(E_n) V\}^k | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (\text{П.3.22})$$

Выпишем несколько первых членов ряда (П.3.22). Учтем, что резольвента может быть записана в виде ряда

$$\hat{R}_0(E_n) = \frac{\hat{Q}_0}{E_n - H_0} = \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)}|}{E_n - E_m^{(0)}}. \quad (\text{П.3.23})$$

В результате получим

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_m^{(0)}}. \quad (\text{П.3.24})$$

Особенностью ряда (П.3.24) является то, что искомая энергия входит в высшие приближения, начиная со второго, т. е. (П.3.24) является уравнением для определения E_n . Это приводит к ряду трудностей при практическом использовании разложений Бриллюэна — Вигнера.

Большее применение получила теория возмущений Релея — Шредингера, разложения которой могут быть получены из соотношений (П.3.17) и (П.3.20), если положить в них Ω равной $E_n^{(0)}$:

$$|\psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \{\hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V)\}^k |\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (\text{П.3.25})$$

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \psi_n^{(0)} | V \{\hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V)\}^k | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (\text{П.3.26})$$

Соотношения (П.3.25), (П.3.26) позволяют найти вид членов разложения $|\psi_n\rangle$ и E_n по степеням V . Для этого в правые части соотношений надо последовательно подставлять выражения для $E_n^{(0)} - E_n$, найденные на предыдущем этапе. Выпишем первые два члена разложения (П.3.25):

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n + V)|\psi_n^{(0)}\rangle + \dots \quad (\text{П.3.27})$$

Второе слагаемое в (П.3.27) представляет собой волновую функцию первого приближения и может быть записано как

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(0)} - E_n + V | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (\text{П.3.28})$$

При записи (П.3.28) взят явный вид $R_0(E_n^{(0)})$ и учтена ортогональность векторов $|\psi_m^{(0)}\rangle$ ($m \neq n$) к $|\psi_n^{(0)}\rangle$. В силу последнего обстоятельства в случае резольвенты, определенной на собственных векторах оператора H_0 , для любого E_n справедливо равенство

$$\hat{R}_0(E_n^{(0)})(E_n^{(0)} - E_n)|\psi_n^{(0)}\rangle = 0. \quad (\text{П.3.29})$$

Запишем с учетом равенства (П.3.29) разложение (П.3.26) с точностью до членов порядка V^3 включительно:

$$E_n - E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | V \hat{R}_0 V | \psi_n^{(0)} \rangle + \\ + \langle \psi_n^{(0)} | V \hat{R}_0 V \hat{R}_0 V | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | V \hat{R}_0 (E_n^{(0)} - E_n) \hat{R}_0 V | \psi_n^{(0)} \rangle + \dots \quad (\text{П.3.30})$$

Для компактности у \widehat{R}_0 опущен аргумент, везде $\widehat{R}_0 (E_n^{(0)})$. В связи с ограничением третьим порядком по V , в последнем члене (II.3.30) надо положить $E_n^{(0)} - E_n = -E_n^{(1)}$. В результате находим

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle, \tag{II.3.31}$$

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | V R_0 V | \psi_n^{(0)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{II.3.32}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(3)} &= \langle \psi_n^{(0)} | V \widehat{R}_0 (V - E_n^{(1)}) \widehat{R}_0 V | \psi_n^{(0)} \rangle = \\ &= \sum_{m, l \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V - \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle | \psi_l^{(0)} \rangle \langle \psi_l^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_l^{(0)})}. \end{aligned} \tag{II.3.33}$$

Поскольку согласно (II.3.27), (II.3.29)

$$| \psi_n^{(1)} \rangle = \widehat{R}_0 (E_n^{(0)}) V | \psi_n^{(0)} \rangle, \tag{II.3.34}$$

из структуры формул (II.3.32) и (II.3.33), записанных через оператор резольвенты, следует, что как $E_n^{(2)}$, так и $E_n^{(3)}$ могут быть записаны через $| \psi_n^{(1)} \rangle$:

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle, \tag{II.3.35}$$

$$E_n^{(3)} = \langle \psi_n^{(1)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle. \tag{II.3.36}$$

Знание $\psi_n^{(1)}$ позволяет найти энергию не только во втором, но и в третьем порядке теории возмущений. Это является проявлением общего правила, согласно которому волновая функция k -го приближения теории возмущений определяет энергию с точностью до $(2k + 1)$ -го приближения [53].

Традиционным путем получения выражений для низших порядков теории возмущений Релея — Шредингера является подстановка в уравнение Шредингера (II.3.1), (II.3.2) разложенной волновой функции и энергии по степеням некоторого малого параметра \varkappa , выделенного из оператора возмущения $\varkappa V$:

$$\psi_n = \sum_{k=0}^{\infty} \varkappa^k \psi_n^{(k)}, \quad E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \varkappa^k E_n^{(k)}, \tag{II.3.37}$$

и приравнивание слагаемых при членах одинакового порядка малости по \varkappa . При этом получается следующая цепочка уравнений:

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(0)} = 0, \tag{II.3.38a}$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - V) \psi_n^{(0)}, \tag{II.3.38б}$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(2)} = (E_n^{(1)} - V) \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)}, \tag{II.3.38в}$$

$$(H_0 - E_n^{(0)}) \psi_n^{(3)} = (E_n^{(1)} - V) \psi_n^{(2)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(3)} \psi_n^{(0)}. \tag{II.3.38г}$$

Решение этих уравнений приводит к выражениям для первых порядков теории возмущений в виде суммы по состояниям невозмущенной системы, совпадающим с полученными выше с помощью метода резольвенты.

3.2. Вариационная теория возмущений. В данном пункте мы кратко остановимся на основных положениях вариационной теории возмущений, ее подробное изложение читатель может найти в книге Эпштейна [53]. Предполагаем, что волновая функция невозмущенной системы $\psi_n^{(0)}$ известна достаточно точно, что же касается поправочной функции $\psi_n^{(1)}$, то ее вычисление, основанное на суммировании ряда (П.3.28) либо на интегрировании уравнения (П.3.38б), связано с большими трудностями. Задачу вычисления поправочных слагаемых к энергии можно в этих условиях свести к вариационной. Будем искать поправку к основному состоянию. Функция ψ_0 предполагается при этом зависящей не только от пространственных и спиновых переменных x_i , но также и от некоторой совокупности вещественных (или в более общем случае — комплексных) параметров c_i :

$$\psi_0 = \psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N; c_1, c_2, \dots, c_s). \quad (\text{П.3.39})$$

Под вариацией функции ψ_0 по параметрам c_i понимается выражение

$$\delta\psi_0 = \sum_{i=1}^s \frac{\partial\psi_0}{\partial c_i} \delta c_i.$$

Аналогичным образом определяется вариация энергии:

$$\delta E_0 = \sum_{i=1}^s \frac{\partial E_0}{\partial c_i} \delta c_i.$$

Поскольку уравнение Шредингера может быть получено из вариационного принципа (П.2.3) при дополнительном условии (П.2.4), то величина

$$\bar{E}_0 = \frac{\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle},$$

вычисленная на приближенных функциях (П.3.39), является верхней границей для наименьшего собственного значения энергии — энергии основного состояния системы E_0 . Тем самым имеет место неравенство $\bar{E}_0 \geq E_0$, или

$$[\langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle - E_0 \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle] \geq 0. \quad (\text{П.3.40})$$

Знак равенства имеет место для точной волновой функции. Соотношение (П.3.40) можно использовать для оценки $E_0^{(2)}$, минуя при этом задачу вычисления бесконечной суммы в формуле (П.3.32).

Подставим в (П.3.40) разложения ψ_0 и E_0 в виде (П.3.37) и потребуем выполнения указанного неравенства при всех значениях постоянной κ . Нетрудно убедиться, что коль скоро $\psi_0^{(0)}$ предполагается точной собственной волновой функцией H_0 , то равенство нулю левой части (П.3.40) при степенях $\kappa^0 = 1$ и κ^1 выполняется тождественно. Выделяя, далее, слагаемые при κ^2 , получим

$$[J\{\psi_0^{(1)}\} - E_0^{(2)}] \geq 0, \quad (\text{П.3.41})$$

где функционал

$$J[\psi_0^{(1)}] = \langle \psi_0^{(1)} | H_0 - E_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle + 2 \langle \psi_0^{(0)} | V - E_0^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle \quad (\text{П.3.42})$$

был впервые введен Хиллераасом [54], см. гл. VII в [53].

Волновые функции в (П.3.42) положены вещественными. В том случае, когда $\psi_0^{(0)}$ — вещественная функция, а V и $\psi_0^{(1)}$ — комплексные, функционал

$J[\psi_0^{(1)}]$ записывается как

$$J[\psi_0^{(1)}] = \langle \psi_0^{(1)} | H_0 - E_0^{(0)} | \psi_0^{(1)} \rangle + 2 \operatorname{Re} \langle \psi_0^{(0)} | V - E_0^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle. \quad (\text{II.3.42a})$$

Если $\psi_0^{(1)}$ является точной волновой функцией первого приближения, то, заменив первый член функционала (II.3.42) согласно уравнению (II.3.38б), получим для $E_0^{(2)}$ формулу (II.3.35). В противном случае функционал $J[\psi_0^{(1)}]$ дает для $E_0^{(2)}$ оценку сверху. Нетрудно также убедиться, что из условия равенства нулю вариации функционала $J[\psi_0^{(1)}]$ вытекает и само уравнение (II.3.38б) для первой поправочной функции.

В практических расчетах в функцию $\psi_n^{(1)}$ включают в той или иной форме различные вариационные постоянные, при увеличении числа которых удастся, как правило, достаточно близко приблизиться к точному решению. Поясним сказанное следующим примером. Положим, что оператором возмущения V является величина

$$V = - \sum_{i=1}^N x_i, \quad (\text{II.3.43})$$

где суммирование производится по всем N электронам системы. Вариационную функцию первого приближения $\psi_0^{(1)}$ в простейшем варианте можно положить равной [55]

$$\psi_0^{(1)} = c V \psi_0^{(0)} \quad (\text{II.3.44})$$

и рассматривать величину c как вариационный параметр. Более сложная аппроксимация включает не одну, а ряд вариационных постоянных, например, в форме

$$\psi_0^{(1)} = \sum_{m=1}^s c_m V_m \psi_0^{(0)}, \quad (\text{II.3.45})$$

где оператор V_1 совпадает с (II.3.43), а последующие операторы V_2, V_3 содержат всевозможные произведения координат электронов, степень полиномов возрастает по мере перехода от V_2 к V_3 и т. д.

Подставим выражение (II.3.45) в функционал Хиллерааса (II.3.42) и найдем величины c_m из вариационного принципа. Полагая величины V_m и c_m вещественными, приходим с учетом предполагаемой ортогональности функций $\psi_0^{(1)}$ и $\psi_0^{(0)}$ к уравнению

$$\sum_n L_{mn} c_n = M_m, \quad (\text{II.3.46})$$

где положено

$$L_{mn} = \langle \psi_0^{(0)} | V_m (H_0 - E_0^{(0)}) V_n | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \psi_0^{(0)} | V_n (H_0 - E_0^{(0)}) V_m | \psi_0^{(0)} \rangle,$$

$$M_m = -2 \langle \psi_0^{(0)} | V_1 V_m | \psi_0^{(0)} \rangle.$$

Матрица $\|L_{mn}\|$ может быть упрощена путем использования соотношений вида

$$(H_0 - E_0^{(0)}) V_n | \psi_0^{(0)} \rangle = [H_0, V_n] | \psi_0^{(0)} \rangle,$$

в которых предполагается, что $\psi_0^{(0)}$ является точной собственной функцией H_0 . После вычисления соответствующих коммутаторов находим

$$L_{mn} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \sum_{i=1}^N (\nabla_i V_m) (\nabla_i V_n) \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle. \quad (\text{II.3.47})$$

Дальнейшие вычисления требуют задания волновой функции основного состояния. В случае молекул обычно полагают, что $\psi_0^{(0)}$ найдена путем решения уравнений Хартри — Фока — Рутана. Следует при этом иметь в виду, что в приведенных выше преобразованиях функция $\psi_0^{(0)}$ предполагалась точной; только в этом случае, строго говоря, можно гарантировать условие $J[\psi_0^{(1)}] \geq E_0^{(2)}$. Обсуждение проблемы, связанной с приближенным заданием $\psi_0^{(0)}$, содержится в обзоре [56], там же и в работах [53, 57] можно найти примеры различных вариационных принципов.

3.3. Асимптотические разложения; аппроксиманты Паде. Доказательство сходимости ряда теории возмущений для тех или иных конкретных систем представляет довольно сложную проблему. В приложениях приходится большей частью ограничиваться менее строгими соображениями, такими, как, например, малость $E_0^{(2)}$ и $E_0^{(1)}$ по сравнению с $E_0^{(0)}$. Обратимся к выражению (II.3.32) для $E_0^{(2)}$ и выделим в сумме по m первое возбужденное состояние. Если разность $E_1^{(0)} - E_0^{(0)}$ мала, а $\langle \psi_1^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \neq 0$, то соответствующее слагаемое может привести к относительно большой величине $E_0^{(2)}$, так что $E_0^{(2)}$ уже нельзя рассматривать как малую поправку. По этой причине в качестве необходимого условия применимости теории возмущений рассматривают неравенство

$$\langle \psi_1^{(0)} | V | \psi_0^{(0)} \rangle \ll E_1^{(0)} - E_0^{(0)}. \quad (\text{II.3.48})$$

Если это соотношение нарушается, то говорят о квазивырождении.

Качественному соотношению (II.3.48) можно придать более строгую формулировку, пригодную для тех случаев, когда решается матричная задача. Как уже упоминалось выше, матричный метод решения уравнения Шредингера является типичным для квантовохимических задач. Пусть оператор H_0 представлен квадратной $N \times N$ диагональной матрицей с элементами $E_0^{(0)}, E_1^{(0)}, \dots, E_{N-1}^{(0)}$, а оператор возмущения V представлен эрмитовой симметричной матрицей с равными нулю диагональными элементами. Обозначим через $|V|$ норму матрицы V , определяемую соотношением [58]

$$|V|^2 = \text{Sp}(V+V). \quad (\text{II.3.49})$$

Можно строго доказать, что ряд Релея—Шредингера сходится при выполнении условия [59, 98]

$$|V| < 1/2 (E_1^{(0)} - E_0^{(0)}). \quad (\text{II.3.50})$$

Для выяснения смысла неравенства (II.3.50) распишем выражение для нормы симметричной матрицы ($V_{ik} = V_{ki}$) с равными нулю диагональными элементами:

$$|V|^2 = \sum_{i,k} V_{ik} V_{ki} = \sum_{i,k} V_{ki}^2 = 2 \sum_{i < k} V_{ki}^2. \quad (\text{II.3.51})$$

Таким образом, условие (II.3.50) означает, что корень квадратный из суммы квадратов всех матричных элементов оператора возмущения меньше полуразности энергий невозмущенных состояний.

В тех случаях, когда критерий (II.3.50) не выполняется, ряды теории возмущений являются обычно асимптотически сходящимися. *Асимптотические ряды*, согласно А. Пуанкаре, определяются следующими признаками [60]: ряд $\sum_k c_k x^{-k}$ называется асимптотическим к функции $f(x)$ в смысле Пуанкаре, если для любого целого положительного N

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x^N \left[f(x) - \sum_{k=0}^N c_k x^{-k} \right] = 0, \quad (\text{II.3.52})$$

даже если для фиксированного x

$$\lim_{N \rightarrow \infty} x^N \left[f(x) - \sum_{k=0}^N c_k x^{-k} \right] = \infty. \quad (\text{II.3.53})$$

Хотя для каждого фиксированного x асимптотический ряд, как правило, расходится, существует оптимальное N , при котором представление функции рядом является наилучшим. При фиксированном N для больших x асимптотический ряд представляет функцию $f(x)$ с любой заданной точностью.

Примером асимптотического ряда является ряд Эйлера

$$f(x) \sim 1 - 1!x + 2!x^2 - 3!x^3 + \dots, \quad (\text{II.3.54})$$

который можно связать с формальным разложением функции

$$f(x) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{1+xt} dt \quad (\text{II.3.55})$$

в ряд Тейлора. Решение задачи аппроксимации расходящегося ряда аналитической функцией может быть получено путем применения метода аппроксимантов Паде [61, 62], суть которого сводится к следующему. Положим, что функция $f(x)$ задана рядом Тейлора

$$f(x) = \sum_k c_k x^k, \quad (\text{II.3.56})$$

сходящимся в некотором интервале. Оборвав ряд на n -м члене, получим многочлен, достаточно хорошо аппроксимирующий функцию при x , близких к нулю. Коэффициенты этого ряда — числа c_k — могут быть использованы для построения иных аппроксимирующих функций, последние могут достаточно точно представлять заданную функцию $f(x)$ в той области значений x , в которой ряд Тейлора уже более не сходится. В методе Паде $f(x)$ аппроксимируется отношением двух полиномов $P_m(x)$ и $Q_n(x)$ степени m и n соответственно:

$$f(x) \approx \frac{P_m(x)}{Q_n(x)}, \quad (\text{II.3.57})$$

$$\begin{aligned} P_m(x) &= a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m, \\ Q_n(x) &= 1 + b_1x + b_2x^2 + \dots + b_nx^n. \end{aligned} \quad (\text{II.3.58})$$

Коэффициент b_0 в (II.3.58), не нарушая общности, мы положили равным единице, тем самым общее число коэффициентов a_i и b_i равно $m + n + 1$. Рациональная дробь $P_m(x)/Q_n(x)$ называется $[m/n]$ -аппрокси-

методом Паде, если выполняется условие

$$f(x) - \frac{P_m(x)}{Q_n(x)} = O(x^{n+m+1}).$$

Это условие позволяет выразить $m + n + 1$ чисел a_j и b_j через заданные $m + n + 1$ коэффициентов c_k ряда Тейлора (П.3.56). Полиномы $P_m(x)$ и $Q_n(x)$ могут быть представлены в виде следующих определителей [61, 62]¹⁾:

$$P_m(x) = \begin{vmatrix} c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & \dots & c_{m+1} \\ c_{m-n+2} & c_{m-n+3} & \dots & c_{m+2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=n}^m c_{j-n} x^j & \sum_{j=n-1}^m c_{j-n+1} x^j & \dots & \sum_{j=0}^m c_j x^j \end{vmatrix}, \quad (\text{П.3.59})$$

$$Q_n(x) = \begin{vmatrix} c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & \dots & c_{m+1} \\ c_{m-n+2} & c_{m-n+3} & \dots & c_{m+2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x^n & x^{n-1} & \dots & 1 \end{vmatrix}. \quad (\text{П.3.60})$$

В (П.3.59) и (П.3.60) коэффициент c_k равен нулю, если только $j < 0$, сумму по j в (П.3.59), в которой нижний предел меньше верхнего, следует заменить нулем.

В качестве иллюстрации аппроксимации Паде рассмотрим ряд Эйлера (П.3.54). Построим несколько первых аппроксимантов:

$$\begin{aligned} [1/1] &= \frac{1+x}{1+2x}, & [1/2] &= \frac{1+3x}{1+4x+2x^2}, \\ [2/2] &= \frac{1+5x+2x^2}{1+6x+6x^2}, & [2/3] &= \frac{1+8x+11x^2}{1+3x+18x^2+6x^3}. \end{aligned}$$

Как доказывается в теории аппроксимантов Паде [61, 62], приближение $[n/n]$ дает всегда оценку сверху для аппроксимируемой функции, а $[n-1/n]$ — оценку снизу. Если, в частности, положить $x=1$, то получим

$$\begin{aligned} [1/1]_{x=1} &= 0,6666, & [1/2]_{x=1} &= 0,5714, \\ [2/2]_{x=1} &= 0,6154, & [2/3]_{x=1} &= 0,5882, \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ [6/6]_{x=1} &= 0,5968, & [5/6]_{x=1} &= 0,5960. \end{aligned}$$

Точное значение функции (П.3.55) $f(x=1) = 0,5963$.

Метод аппроксимантов Паде получил широкое применение при вычислении дисперсионных постоянных C_n по формулам Казимира — Польдера (1.52) — (1.54) гл. II. С помощью аппроксимации $[n-1/n]$ находят нижнюю границу $\alpha(i\omega)$, а вместе с ней и нижнюю границу постоянных C_n . Однако аппроксимация $[n/n]$ не дает возможность найти верхнюю границу для постоянных C_n , так как в пределе $\omega \rightarrow \infty$ аппроксимант $[n/n]$ стремится к конечному пределу и интеграл по частотам в (1.52) — (1.54) теряет смысл. Относительно отыскания верхней границы для C_n^{AB} см. пункт 1.4 гл. II.

Обобщение формул Паде, включающее аппроксимацию функции сразу в нескольких точках, рассмотрено в работе [63].

¹⁾ В случае, если $f(x)$ является рациональной дробью, для некоторых n и m аппроксимант Паде может давать точное значение функции. В этом случае последующие аппроксиманты Паде по формулам (П.3.59), (П.3.60) не могут быть определены, так как определители обращаются в нуль.

ЛИТЕРАТУРА

К введению

1. Лукреций К. О природе вещей.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Ньютон И. Оптика.— М.—Л.: ГТТИ, 1927.
3. *Boscovich R.* *Theoria Philosophica Naturalis reducta ad unicum legem virium in natura existentium.* — Vienna, 1758.
4. *Margenau H., Kestner N. R.* *Theory of Intermolecular Forces/Second ed.*— N. Y.: Pergamon Press, 1974, ch. 1.
5. *Reinganum M.*— *Ann. d. Physik*, 1912, Bd 38, S. 649.
6. *Debye P.* — *Phys. Z.*, 1920, Bd 21, S. 178.
7. *Falkenhagen M.*— *Phys. Z.*, 1922, Bd 23, S. 87.
8. *Keesom W. H.*— *Phys. Z.*, 1924, Bd 22, S. 129.
9. *Heitler W., London F.*— *Z. Phys.*, 1927, Bd 44, S. 445.
10. *Wang S. C.*— *Phys. Z.*, 1927, Bd 28, S. 663.
11. *London F.*— *Z. Phys.*, 1930, Bd 63, S. 245.
12. *London F.*— *Z. Phys. Chem.*, 1930, Bd 11, S. 222.
13. *Casimir H. B., Polder D.*— *Phys. Rev.*, 1948, v. 73, p. 360.
14. *Onsager L.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, v. 58, p. 1486.
15. *Лифшиц Е. М.*— ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 94.

К главе I

1. *Bertoncini P., Wahl A. C.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 25, p. 991.
2. *Момт И., Мэсси Г.* Теория атомных столкновений.— М.: Мир, 1969.
3. *Хастед Дж.* Физика атомных столкновений.— М.: Мир, 1965.
4. *Смирнов Б. М.* Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
5. *Arndt I., Bertrand R. H.*— *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 1078.
6. *Philipson P. E.*— *Phys. Rev.*, 1962, v. 125, p. 1981.
7. *Thorson W. R.*— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 39, p. 1434; 1964, v. 41, p. 3881.
8. *Methods of Experimental Physics/Eds V. Bederson, W. L. Fete.*— N. Y.— L.: Acad. Press, v. 8, 1967, ch. 3.
9. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория поля.— М.: Наука, 1973.
10. *Компанецу А. С.* Курс теоретической физики.— М.: Просвещение, 1972, т. I.
11. *Buckingham A. D.*— *Adv. Chem. Phys.*, 1967, v. 12, p. 107.
12. *Смирнов Б. М.* Асимптотические методы в теории атомных столкновений.— М.: Атомиздат, 1973.
13. *Осипов О. А., Милькин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам.— М.: Высшая школа, 1971.
14. *Buckingham A. D.*— *Disc. Faraday Soc.*, 1965, v. 40, p. 232.
15. *Amos A. T., Crispin R. J.*— In: *Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives/Eds H. Eyring, D. Henderson.*— N. Y.— L.: Acad. Press, 1976, v. 2, p. 2.

16. *Tait A. D., Hall G. G.*— Theoret. Chim. Acta, 1973, v. 31, p. 311.
17. *Каплан И. Г., Маркин А. П.*— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 424.
18. *Kolos W.*— Int. J. Quant. Chem., 1967, v. 1, p. 169.
19. *London F.*— Z. Phys. Chem., 1930, Bd 11, S. 222.
20. *Slater J. C., Kirkwood J. G.*— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 682.
21. *Mavrouannis C., Stephen M. J.*— Mol. Phys., 1962, v. 5, p. 629.
22. *Pack P. T.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 64, p. 1659.
23. *Vucka J. F., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 1409.
24. *Merrifield R. E.*— J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 647.
25. *Давыдов А. С.* Теория твердого тела.— М.: Наука, 1976.
26. *Давыдов А. С.* Теория молекулярных экситонов.— М.: Наука, 1967.
27. *Förster T.* Fluoreszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.
28. *Dexter D. L.*— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 836.
29. *Галанин М. Д.*— ЖЭТФ, 1955, т. 28, с. 485.
30. *Каплан И. Г., Плотников В. Г.*— Химия выс. энергий, 1967, т. 1, с. 507.
31. *Verwey E. J., Overbeck J.* Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.— Amsterdam: Elsevier, 1948.
32. *Casimir H. B. G., Polder D.*— Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 360.
33. *Aub M. R., Power E. A., Zienau S.*— Phil. Mag., 1957, v. 2, p. 574.
34. *McLachlan A. D.*— Proc. Roy. Soc., 1963, v. A271, p. 387.
35. *Дзялошинский И. Е.*— ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 1152.
36. *Power E. A.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 167.
37. *Power E. A.*— Phys. Rev., 1974, v. A10, p. 756.
38. *Meath W. J., Hirschfelder J. O.*— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, pp. 3197, 3210.
39. *Johnson R. E., Epstein S. T., Meath W. J.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1271.
40. *Бете Г., Солпитер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами.— М.: Физматгиз, 1960.
41. *Гиришфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
42. *Itoh T.*— Revs Mod. Phys., 1965, v. 37, p. 159.
43. *Hirschfelder J. O., Meath W. J.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 3.
44. *Kolos W., Wolniewicz L.*— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3663.
45. *Van Kampen N. G., Nijboer B. R. A., Schram K.*— Phys. Lett., 1968, v. A26, p. 307.
46. *Тулуб А. В., Бальмаков М. Д.*— ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 69.
47. *Gomboroff L., Power E. A.*— Proc. Roy. Soc., 1966, v. A295, p. 476.
48. *Meath W. J.*— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4519.
49. *Chang T. Y.*— Revs Mod. Phys., 1967, v. 39, p. 911.
50. *McLone R. R., Power E. A.*— Proc. Roy. Soc., 1965, v. A286, p. 573.
51. *Stephen M. J.*— J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 669.
52. *Hutchinson D. A., Hamaka H. F.*— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 2006.
53. *Power E. A.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 4297.
54. *Philpott M. R.*— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 87, p. 619.
55. *McLone R. R., Power E. A.*— Mathematica, 1964, v. 11, p. 91.
56. *Harriman J. E., Twerdochlib M., Milleur M. B., Hirschfelder J. O.*— Proc. Nat. Acad. Sci. US, 1967, v. 57, June.
57. *Milleur M. B., Curtiss L. A., Twerdochlib M., Hirschfelder J. O.*— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4261.
58. *Jeziorski B., van Hemert M.*— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 713.
59. *Wormer P. E. S., van der Avoird A.*— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3326.
60. *Kolos W., Wolniewicz L.*— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2429.
61. *Eisenschitz R., London F.*— Z. Phys., 1930, Bd 60, S. 491.
62. *Murrell J. N., Shaw G.*— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4731.
63. *Kochanski E., Gouyet J. F.*— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 693.

64. *Szalewicz K., Jeziorski B.*— Mol. Phys., 1979, v. 38, p. 191.
65. *Löwdin P. O.*— Revs Mod. Phys., 1962, v. 34, p. 631.
66. *Herring C.*— Revs Mod. Phys., 1962, v. 34, p. 80.
67. *Горьков Л. П., Путаевский Л. П.*— ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 822.
68. *Herring C., Flicker H.*— Phys. Rev., 1964, v. A134, p. 362.
69. *Alexander M. H., Salem L.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 430.
70. *Kołos W., Wolniewicz L.*— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 457.
71. *Смирнов В. М., Чибисов М. И.*— ЖЭТФ, 1975, т. 48, с. 939.
72. *Думан Е. Л., Смирнов В. М.*— Опт. и спектроск., 1970, т. 29, с. 423.
73. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
74. *Смирнов В. М.*— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1017.
75. *Овчинников А. А., Суханов А. Д.*— ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 1092.
76. *Комаров И. В., Славянов С. Ю.*— ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 1368.
77. *Дамбург Р. Я., Проппин Р. X.*— Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1968, №1, с. 50.
78. *Bates D. R., Reid R. H.*— Adv. Atom. Mol. Phys., 1968, v. 4, p. 13.
79. *Гершбах Д.*— В кн.: Исследования с молекулярными пучками.— М.: Мир, 1969.
80. *Леонас В. Б., Калинин А. П.*— УФН, 1977, т. 121, с. 561.
81. *Mulliken R. S., Person W. B.* Molecular Complexes.— N.Y.: J. Wiley & Sons, 1969.
82. *Умеята Н., Морохума К., Yamabe S.*— J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 330.
83. *Murrell J. N.*— In: Orbital Theories of Molecules and Solids/Ed. N. H. March.— Oxford: Clarendon Press, 1974.
84. *Ewing G. E.*— Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 185.
85. *Ewing G. E.*— Canad. J. Phys., 1976, v. 54, p. 487.
86. *Klemperer W.*— Ber. Bun. Ges., 1974, Bd 78, S. 128.
87. *Dyke T., Howard B. J., Klemperer W.*— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2442.
88. *Golomb D., Good R. E.*— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1545.
89. *Dorfeld W. G., Hudson J. B.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1253.
90. *Stogryn D. E., Hirschfelder J. O.*— J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1531.
91. *Baylis W. E.*— Phys. Rev., 1970, v. A1, p. 990.
92. *Beck D. E.*— Mol. Phys., 1968, v. 14, p. 311.
93. *Farrar J. M., Lee Y. T., Goodman V. V., Klein M. L.*— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 359.
94. *Barker J. A., Fisher R. A., Watts R. O.*— Mol. Phys., 1970, v. 21, p. 657.
95. *Barker J. A., Watts R. O., Lee J. R., Schafer T. P., Lee Y. T.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3081.
96. *McKellar A. R. W., Welsh H. L.*— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 595.
97. *Henderson G., Ewig G. E.*— Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 903.
98. *Turrell G. C., Vu H., Vodar B.*— J. Chem. Phys., 1969, v. 33, p. 315.
99. *Novick S. F., Davies F., Harris S. J., Klemperer W.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2273.
100. *Harris S. J., Novick S. F., Klemperer W., Falconer W.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 193.
101. *Watanabe A., Welsh H. L.*— Phys. Rev. Lett., 1964, v. 13 p. 810.
102. *McKellar A. R. W., Welsh H. L.*— Canad. J. Phys., 1974, v. 52, p. 1082.
103. *Дианов-Клюков В. И., Малков И. П.*— Опт. и спектроск., 1967, т. 3, с. 51.
104. *Long C. A., Ewing G. E.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 4824.
105. *Long C. A., Henderson G., Ewing G. E.*— Chem. Phys., 1973, v. 2, p. 485.
- 105a. *Berns R. M., van der Avoird A.*— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 6107.
106. *Dinerman C. E., Ewing G. E.*— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 626.
107. *Billingsley J., Callcar A.*— Trans. Faraday Soc., 1971 v. 67, p. 589,

108. Mannik L., Stryland J. C., Welsh H. L.— *Canad. J. Phys.*, 1971, v. 49, p. 3056.
109. Dorfeld W. G., Hudson J. B.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 1253.
110. Le Roy R. J., Van Kranendonk J.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 4750.
111. Lewis G. N.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, v. 46, p. 2031.
112. Förster T., Kasper K.— *Z. Phys. Chem.*, 1954, Bd 1, S. 275.
113. Förster T., Kasper K.— *Z. Electrochem.*, 1955, Bd 59, S. 977.
114. Parker C. A., Hatchard C. G.— *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, p. 284.
115. Birks J. B., Munro I. H.— In: *Luminescence of Organic and Inorganic Materials*/Eds H. P. Kallman, G. M. Spruch.— N. Y.: J. Wiley & Sons, 1962, p. 230.
116. Fergusson J., Man A. W. H., Morris J. M.— *Austr. J. Chem.*, 1973, v. 91, p. 103.
117. Kobayashi T., Nagakura S., Szwarc M.— *Chem. Phys.*, 1979, v. 39, p. 105.
118. Birks J. B., Kazaz A. A.— *Proc. Roy. Soc.*, 1968, v. A304, p. 291.
119. Chandross E. A., Fergusson J.— *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 3554.
120. Tellingshuizen J., Hoffman J. M., Tisone G. C., Hays A. K.— *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, pp. 2484, 4796.
121. Елецкий А. В.— УФН, 1978, т. 125, с. 279.
122. Latimer W. M., Rodebush W. H.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, v. 42, p. 1419.
123. Соколов Н. Д.— УФН, 1955, т. 57, с. 205.
124. Пиментал Дж., Мак-Келлман О. Водородная связь.— М.: Мир, 1969.
125. Сб.: Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова, В.М. Чулановского.— М.: Наука, 1964.
126. Murphy A. S. N., Rao C. N. R.— *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1968, v. 2, p. 69.
127. Pimentel G. C., McClellan A. L.— *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1971, y. 22, p. 347.
128. Joesten M. D., Schaad L. J. *Hydrogen Bonding*.— N. Y.: Dekker, 1974.
129. *The Hydrogen Bond-Recent Developments in Theory and Experiment*/Eds P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy.— Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1976.
130. Сб.: Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова.— М.: Наука, 1981.
131. Степанов Б.И.— ЖФХ, 1945, т. 19, с. 507; 1946, т. 20, с. 407.
132. Соколов Н. Д.— ЖЭТФ, 1952, т. 23, с. 392.
133. Пшеничников Е. А., Соколов Н. Д.— *Опт. и спектроскоп.*, 1961, т. 11, с. 16.
134. Somorjai R. L., Hornig D. F.— *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 1980.
135. Ginn S. G., Wood J. L.— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 2735.
136. Brickmann J., Zimmermann H.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 1608.
137. Hoyer H.— *Z. Elektrochem.*, 1947, Bd 49, S. 97.
138. Schuster P.— In: *The Hydrogen Bond-Recent Developments in Theory and Experiment*/Eds P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy.— Amsterdam: North Holland Publ. Co., 1976, p. 27.
139. Van Duijneveldt-Van de Rijdt J. G., Van Duijneveldt F. B.— *Theoret. Chim. Acta*, 1970, v. 19, p. 83.
140. Утеюата Н., Морокума К.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 1316.
141. Kollman P.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 4875.
142. Булычев В. П., Соколов Н. Д.— В сб.: Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова.— М.: Наука, 1981.
143. Morokuma K.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 1236.
144. Kitaura K., Morokuma K.— *Int. J. Quant. Chem.*, 1976, v. 10, p. 325.
145. Барри Ф. М., Тозадзе К. Г.— В сб.: Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова.— М.: Наука, 1981.
146. Johnson B., Karlstrom G., Wennerstrom II.— *Chem. Phys. Lett.*, 1975, y. 30, p. 58.

147. *Umeyama H., Morokuma K., Yamabe S.*— J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 330.
148. *Лифшиц Е. М.*— ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 94.
149. *Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.*— УФН, 1961, т. 73, с. 381.
150. *Langbein D.* Theory of Van der Waals Attraction.— Heidelberg: Springer Verlag, 1974.
151. *Mahanti I., Ninham B. W.* Dispersion Forces.— N. Y. L.: Acad. Press, 1976.
152. *Дзялошинский И. Е., Питаевский Л. П.*— ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 1797.
153. *Mavrouannis C.*— Mol. Phys., 1963, v. 6, p. 593.
154. *Schmeits M., Lucas A. A.*— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 2901.
155. *Schmeits M., Lucas A. A.*— Surface Sci., 1977, v. 64, p. 176.
156. *Набутковский В. М., Белослудов В. Р., Коротких А. М.*— ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 700.
157. *Дерягин Б. В., Абрикосова И. И., Лифшиц Е. М.*— УФН, 1958, т. 64, с. 493.
158. *Уиллертон Р.*— УФН, 1971, т. 105, с. 307 (Пер. с англ. Contemp. Phys., 1970, v. 11, p. 559).
159. *Рабинович Я. И., Дерягин Б. В., Чураев И. В.*— ДАН СССР, 1977, т. 233, с. 349.
160. *Tolansky S.* Multipole Beam Interferometry of Surfaces and Films.— Oxford, 1948.
161. *Israelachvili J. M., Tabor D.*— Nature Phys. Sci., 1972, v. 236, p. 106.
162. Сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов.— М.: Наука, 1974.
163. *Дерягин Б. В.*— Успехи химии, 1979, т. 48, с. 675.
164. *Ефремов И. Ф.*— Периодические коллоидные структуры.— Л.: Химия, 1971.
165. *Ефремов И. Ф., Усъяров И. Г.*— Успехи химии, 1976, т. 45, с. 877.
166. *Kirkwood J. G.*— J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 919.
167. *Onsager L.*— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, p. 627.
168. *Alder B. J., Hoover W. G., Yound D. A.*— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3688.
169. *Bernal J. D., Fankuchen J.*— J. Gen. Physiol., 1941, v. 25, p. 111.
170. *Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М., Искандеров Т. А.*— ЖФХ, 1978, т. 49, с. 1875.
171. *Бобров А. В., Гаджиева И. И., Кимельфельд Я. М., Смирнова Е. М.*— Опт. и спектроск., 1980, т. 48, с. 161.
172. *Коломийцова Т. Д., Мильке Э., Тохадзе К. Г., Щепкин Д. Н.*— Опт. и спектроск., 1979, т. 46, с. 701.

К главе II

1. *Margenau H.*— Revs. Mod. Phys., 1939, v. 11, p. 1.
2. *Carlson B. C., Rushbrooke G. S.*— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1950, v. 44, p. 626.
3. *Buehler R. J., Hirschfelder J. O.*— Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 628.
4. *Buehler R. J., Hirschfelder J. O.*— Phys. Rev., 1952, v. 85, p. 149.
5. *Jansen I.*— Physica, 1957, v. 23, p. 599.
6. *Rose M. E.*— J. Math. Phys., 1958, v. 37, p. 215.
7. *Buckingham A. D.*— Disc. Faraday Soc., II, 1965, v. 40, p. 232.
8. *Dalgarno A., Davidson W. D.*— Adv. Atom. Mol. Phys., 1966, v. 2, p. 1.
9. *Van der Merwe*— Z. Phys., 1966, Bd 196, S. 212, 232.
10. *Pack R. T.*— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1659.
11. *Смирнов В. И.* Курс высшей математики.— М.: Наука, 1969, т. 3, ч. II.
12. *Fano U., Racah G.* Irreducible Tensorial Sets.— N. Y.: Acad. Press, 1959.

13. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем.— М.: Наука, 1969.
14. Atoms A. T., Crispin R. J.— In: Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, 1976, v. 2, p. 4.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
16. Сובельман И. И. Введение в теорию атомных спектров.— М.: Наука, 1963.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика.— М.: Наука, 1973.
18. Castimir H. B. G., Polder D.— Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 360.
19. Buckingham A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 107.
20. Reinsch E. A., Meyer W.— Phys. Rev., 1978, v. A 18, p. 1793.
21. Lekkerkerker H. N. W., Coulon P., Луицкx R.— J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1977, № 9, p. 1328.
22. Isnard P., Robert D., Calatry L.— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 1789.
23. Mulder F., Van Dijk G., Huiszoon C.— Mol. Phys., 1979, v. 38, p. 577.
24. Адамов М. Н., Разгонов А. И., Тулуб А. В.— Опт. и спектроск., 1979, т. 47, с. 411.
25. Baker G. A., Jr.— In: The Pade Approximant in Theoretical Physics/Eds G. A. Baker, Jr., J. L. Gammel.— N. Y.: Acad. Press, 1970.
26. Langhoff P. W., Karplus M.— In: The Pade Approximant in Theoretical Physics/Eds G. A. Baker, Jr., J. L. Gammel.— N. Y.: Acad. Press, 1970.
27. Tang K. T.— Phys. Rev., 1970, v. A1, p. 1033.
28. Адамов М. Н.— ДАН СССР, 1960, т. 133, с. 315.
29. Ветчинкин С. И., Христенко С. В.— Опт. и спектроск., 1968, т. 25, с. 650.
30. Мазанек Л. Г., Корольков В. С., Апанасевич П. А.— Ж. прикл. спектроск., 1970, т. 13, с. 924.
31. Shimatiga I.— J. Phys. Soc. Japan., 1976, v. 40, p. 239.
32. Тулуб А. В.— Вестник ЛГУ, 1978, № 4, с. 133.
33. Miller T. M., Vederson B.— Adv. Atom. Mol. Phys., 1977, v. 13, p. 1.
34. Адамов М. Н., Борисова Н. П.— В сб.: Проблемы теоретической физики.— Л.: Изд-во ЛГУ/Под. ред. М. Г. Веселова, Ю. В. Новожилова, П. П. Павинского, 1974, т. I, с. 117.
35. Langhoff P. W., Corcoran C. T., Sims J. S., Weinhold F., Glover R. M.— Phys. Rev., 1976, v. A14, p. 1042.
36. Nesbet R. K.— Phys. Rev., 1976, v. A14, p. 1065.
37. Rescigno T. N., Bender C. F., McKoy B. V., Langhoff P. W.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 970.
38. Victor G. A., Dalgarno A.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1316.
39. Glover R. M., Weingold F.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 191.
40. Proctor T. R., Stwalley W. C.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5292.
41. Шестаков А. Ф., Христенко С. В., Ветчинкин С. И.— Опт. и спектроск., 1972, т. 33, с. 413.
42. Adelman S. A., Szabo A. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 687.
43. Lamt G., Szabo A.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5942.
44. Lamt G., Szabo A., Adelman S. A.— Phys. Rev., 1978, v. A17, p. 238.
45. Tang K. T., Narbeck J. M., Certain P. R.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3063.
46. Kratzer A.— Z. Phys., 1920, Bd 3, S. 289.
47. Simons G.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 756; Chem. Phys. Lett., 1971, v. 12, p. 40.
48. Адамов М. Н., Разгонов А. И., Тулуб А. В.— Вестник ЛГУ, 1978, № 10, с. 17.
49. Ребане Т. К., Разгонов А. И., Петрашень А. Г., Адамов М. Н.— Опт. и спектроск., 1979, т. 46, с. 1084.
50. Петрашень А. Г., Ребане Т. К.— Вестник ЛГУ, 1977, № 10, с. 22; Опт. и спектроск., 1978, т. 44, с. 851.

51. *Hasse H. R.*— Proc. Camb. Phil. Soc., 1930, v. 27, p. 66.
52. *Slater J. C., Kirkwood J. G.*— Phys. Rev., 1931, v. 36, p. 682.
53. *Maeder F., Kutzelnigg W.*— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 37, p. 285.
54. *Kutzelnigg W., Maeder F.*— Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 451.
55. *Maeder F., Kutzelnigg W.*— Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 457; v. 35, p. 397.
56. *Бань Е., Гареев Ф. А., Иванова С. П.*— Физика элементарных частиц и атомного ядра, 1978, т. 9, с. 286.
57. *Pauling L., Beach J. Y.*— Phys. Rev., 1935, v. 47, p. 686.
58. *Hirschfelder J. O., Löwdin P. O.*— Mol. Phys., 1959, v. 2, p. 229; 1965, v. 9, p. 491.
59. *Davison W. D.*— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 87, p. 133.
60. *Браун П. А., Ребане Т. К.* Вопросы квантовой теории атомов и молекул.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1978, вып. 1, с. 143.
61. *Margoliash D. J., Meath W. J.*— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1426.
62. *Mulder F., Thomas J. F., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1980, v. 41, p. 249.
63. *Dalgarno A., Lynn N.*— Proc. Phys. Soc., 1957, v. A70, p. 802.
64. *Dalgarno A., Kingston A. E.*— Proc. Phys. Soc., 1959, v. 73, p. 455; Proc. Roy. Soc., 1960, v. A259, p. 424.
65. *Dalgarno A., Stewart A. L.*— Proc. Phys. Soc., 1960, v. 76, p. 49.
66. *Dalgarno A., Victor G. A.*— Proc. Phys. Soc., 1967, v. 90, p. 605.
67. *Dalgarno A.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 143.
68. *Zeiss G. D., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1977, v. 33, p. 1153.
69. *Браун П. А., Ребане Т. К.*— Теор. и эксп. химия, 1967, т. 3, с. 786.
70. *Braun P. A., Rebane T. K.*— Int. J. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 639.
71. *Weingold F.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 2448; v. 50, p. 4136; J. Phys., 1969, v. B2, p. 517.
72. *Bell R. J.*— Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 17.
73. *Gordon R. G.*— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3929; J. Math. Phys., 1968, v. 9, p. 655.
74. *Langhoff P. W., Karplus M.*— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1435; v. 53, p. 233.
75. *Cummings I. E.*— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4960.
76. *Крейн М. Г., Нудельман А. А.* Проблема моментов Маркова и экстремальные задачи.— М.: Наука, 1973.
77. *Бальмаков М. Д., Тулуб А. В.*— Опт. и спектроск., 1971, т. 31, с. 574.
78. *Тулуб А. В., Бальмаков М. Д.*— ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 54.
79. *Адамов М. Н., Бальмаков М. Д., Тулуб А. В.*— Опт. и спектроск, 1972, т. 33, с. 1037.
80. *Тулуб А. В.*— Опт. и спектроск., 1977, т. 42, с. 1052.
81. *Нудельман А. А., Тулуб А. В.*— Теор. и матем. физика, 1979, т. 39, с. 359.
82. *Robinson P. D.*— Proc. Phys. Soc., 1961, v. 78, p. 537.
83. *Certain P. R., Byers Brown W.*— Int. J. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 131.
84. *Alrichs R., Claverie P.*— Int. J. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 1001.
85. *Kolos W.*— Int. J. Quant. Chem. Symp., 1974, v. S8, p. 241.
86. *Kolos W.*— Int. J. Quant. Chem., 1975, v. 9, p. 133.
87. *Крейн М. Г., Нудельман А. А.*— ДАН УССР, 1977, т. 11, с. 743.
88. *Van der Avoird A., Wormer P. E. S., Mulder F., Berns R. M.* Van der Waals Systems, Topics in Current Chemistry.— Berlin: Springer Verlag, 1980.
89. *Dalgarno A., Lewis J. T.*— Proc. Phys. Soc., 1956, v. A69, p. 57.
90. *Arrighini G. P., Biondi F., Guodotti C.*— Mol. Phys., 1973, v. 26, p. 1137.
91. *Bukta J. F., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 1235.
92. *Alrichs R.*— Theoret. Chim. Acta, 1976, v. 41, p. 7.
93. *Brooks F. C.*— Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 92.
94. *Dalgarno A., Stewart A. L.*— Proc. Roy. Soc., 1956, v. A238, p. 276.

95. *Young R. N.*— Int. J. Quant. Chem., 1975, v. 9, p. 47.
96. *Эрдейи А.* Асимптотические разложения.— М.: Физматгиз, 1962.
97. *Dalgarno A., Lynn N.*— Proc. Phys. Soc., 1957, v. A70, p. 223.
98. *Янке Е., Эмде Ф.*— Таблицы функций с формулами и кривыми.— М.: Физматгиз, 1959.
99. *Robinson P. D.*— Proc. Phys. Soc., 1956, v. A69, p. 57.
100. *Hirschfelder J. O., Brown W. B., Epstein S. T.*— Adv. Quant. Chem., 1964, v. 1, p. 255.
101. *Cusachs L. C.*— Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 561.
102. *Kreek H., Meath W. J.*— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 2289.
103. *Singh T. R., Kreek H., Meath W. J.*— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5565.
104. *Kreek H., Pan Y. H., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 513.
105. *Pan Y. H., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1971, v. 20, p. 873.
106. *O'Shea S. F., Meath W. J.*— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 515.
107. *Longuet-Higgins H. C., Salem L.*— Proc. Roy. Soc., 1961, v. A259, p. 433.
108. *Müller A.*— Proc. Roy. Soc., 1936, v. A154, p. 624; 1941, v. A178, p. 227.
109. *Pitzer K. S., Catalano E.*— J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 4844.
110. *Salem L.*— J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 2100.
111. *De Rocco A. G., Hoover W. G.*— Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1960, v. 46, p. 1057.
112. *Salem L.*— Mol. Phys., 1960, v. 3, p. 441.
113. *Amos A. T., Crispin R. J.*— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 159.
114. *Amos A. T., Crispin R. J.*— In: Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives/Eds H. Eyring, D. Henderson.— N. Y.— L.: Acad. Press, 1976, v. 2, p. 2.
115. *Edmiston C., Ruedenberg K.*— Revs Mod. Phys., 1963, v. 35, p. 457.
116. *Weinstein H., Pauncz R., Cohen M.*— Adv. Atom. Mol. Phys., 1971, v. 7, p. 97.
117. *England W., Gordon M. S.*— J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4649; 1972, v. 94, pp. 4818, 5168.
118. *Bonaccorsi R., Cimiraglia, R., Scrocco E., Tomasi J.*— Theoret. Chim. Acta, 1974, v. 33, p. 97.
119. *Amos A. T., Crispin R. J.*— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 147.
120. *Amos A. T., Crispin R. J.*— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1890.
121. *Pritchard R. H., Kern C. W.*— J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 88, p. 2384.
122. *Dalgarno A.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 143.
123. *Гирицфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
124. *De Rocco A. G., Halford J. O.*— J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 1152.
125. *Hall G. G.*— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 20, p. 501.
126. *Tait A. D., Hall G. G.*— Theoret. Chim. Acta, 1973, v. 31, p. 311.
127. *Shipman L. L.*— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 31, p. 361.
128. *Amos A. T., Joffe J. A.*— Theoret. Chim. Acta, 1975, v. 40, p. 221.
129. *Frost A. A.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, pp. 3707, 3714.
130. *London F.*— J. Phys. Chem., 1942, v. 46, p. 305.
131. *Haugh E. F., Hirschfelder J. O.*— J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1778.
132. *Pollak M., Rein R.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2089.
133. *Rein R., Claverie P., Pollak M.*— Int. J. Quant. Chem., 1968, v. 2, p. 129.
134. *Chang J. C.*— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3901.
135. *Coulson G. A., Davies P. L.*— Trans. Faraday Soc., 1952, v. 48, p. 777.
136. *Sternlicht H.*— J. Chem. Phys., 1969, v. 40, p. 1175.

К главе III

1. *Claverie P.*— Int. J. Quant. Chem., 1971, v. 5, p. 273.
2. *Lekkerkerker H. N. W., Laidlaw W. G.*— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2953.

3. *Eisenschitz R., London F.*— *Z. Phys.*, 1930, Bd 60, S. 491.
4. *Murrell J. N., Randiè M., Williams D. K.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1965, v. A284, p. 566.
5. *Hirschfelder J. O., Silbey R.*— *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 2188.
6. *Hirschfelder J. O.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1967, v. 1, pp. 326, 363.
7. *Van der Avotrd A.*— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 3649.
8. *Murrell J. N., Shaw G.*— *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 1768.
9. *Musher J. I., Amos A. T.*— *Phys. Rev.*, 1967, v. 164, p. 31.
10. *Amos A. T., Musher J. I.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1967, v. 1, p. 149.
11. *Amos A. T., Musher J. I.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 721.
12. *Kirtman B., Mowery R. L.*— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 1447.
13. *Venanzi T. J., Kirtman B.*— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 523.
14. *Klein D. J.*— *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1971, v. 4S, p. 271.
15. *Matsen F. A., Junker B. R.*— *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 1878.
16. *Beretta E., Vetrano F.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1973, v. 7, p. 333.
17. *Chipman D. M., Bowman J. D., Hirschfelder J. O.*— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 2830.
18. *Jeziorski B., Kolos W.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, v. 12, Suppl. 1, p. 91.
19. *Makinson R. E., Turner J. S.*— *Proc. Phys. Soc.*, 1953, v. A66, p. 857.
20. *Sternheimer R. M.*— *Phys. Rev.*, 1954, v. 96, p. 951.
21. *Corinaldesi E.*— *Nuovo Cimento*, 1962, v. 25, p. 1190; 1963, v. 30, p. 105.
22. *Hirschfelder J. O., Byers Brown W., Epstein S. T.*— *Adv. Quant. Chem.*, 1964, v. 1, p. 255.
23. *Salem L.*— *Disc. Faraday Soc.*, 1965, v. 40, p. 150.
24. *Jansen L.*— *Phys. Rev.*, 1967, v. 162, p. 63.
25. *Jansen L., Lombardi L.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1967, v. 1, p. 417.
26. *Byers Brown W.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 2, p. 105.
27. *Ritchie A. B.*— *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 2167; *Phys. Rev.*, 1968, v. 171, p. 125.
28. *Basilevsky M. V., Berenfeld M. M.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1972, v. 6, pp. 23, 555.
29. *Gouyet J. F.*— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 4637; 1974, v. 60, p. 3690.
30. *Kvasnička V., Laurinc V., Hubač I.*— *Phys. Rev.*, 1974, v. A10, p. 2016.
31. *Daudy J. P., Claverie P., Malrieu J. P.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1974, v. 8, p. 1.
32. *Epstein S. T., Johnson R. E.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 2, p. 599.
33. *Amos A. T.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1970, v. 5, p. 587.
34. *Adams W. H.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 32, p. 1093.
35. *Suzuki N., I'Hayashi Y. J.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1975, v. 36, p. 666.
36. *Chipman D. M.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1976, v. 40, p. 147.
37. *Chipman D. M.*— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 1830.
38. *Adams W. H., Polymeropoulos E. E.*— *Phys. Rev.*, 1978, v. A17, p. 11.
39. *Polymeropoulos E. E., Adams W. H.*— *Phys. Rev.*, 1978, v. A17, pp. 18, 23.
40. *Kutzelnigg W.*— *Chem. Phys.*, 1978, v. 28, p. 293.
41. *Kutzelnigg W.*— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 343.
42. *Каплан И. Г., Родимова О. Б.*— *УФН*, 1978, т. 126, с. 403.
43. *Löwdin P. O.*— *J. Math. Phys.*, 1962, v. 3, p. 969.
44. *Löwdin P. O.*— *Revs. Mod. Phys.*, 1963, v. 35, p. 702.
45. *Yaris R.*— *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 3894.
46. *Каплан И. Г.* Симметрия многоэлектронных систем.— *М.: Наука*, 1969.
47. *Каплан И. Г.*— *Успехи химии*, 1979, т. 48, с. 1027.
48. *Chalasinski G., Jeziorski B., Szalewicz K.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1977, v. 11, p. 247.
49. *Jeziorski B., Szalewicz K., Chalasinski G.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1978, v. 14, p. 271.

50. Jeziorski B., Szalewicz K., Jaszunski M.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 61, p. 391.
51. Jeziorski B., Bulski M., Piela L.— Int. J. Quant. Chem., 1976, v. 10, p. 281
52. Chalastinski G., Jeziorski B.— Theoret. Chim. Acta, 1977, v. 46, p. 277.
53. Sokalski W. A., Chojnaski H.— Int. J. Quant. Chem., 1978, v. 13, p. 679.
54. Szalewicz K., Jeziorski B.— Mol. Phys., 1979, v. 38, p. 191.
55. Chipman D. M., Hirschfelder J. O.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 2838.
56. Certain P. R., Hirschfelder J. O., Kolos W., Wolniewicz L.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 24.
57. Hirschfelder J. O., Certain P. R.— Int. J. Quant. Chem. Suppl., 1968, v. 2, p. 125.
58. Van der Avoird A.— Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 429.
59. Certain P. R.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 35.
60. Certain P. R., Hirschfelder J. O., Epstein S. T.— Chem. Phys. Lett., 1969, v. 4, p. 401.
61. Epstein J. H., Epstein S. T., Rosenthal C. M.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 551.
62. Epstein S. T., Karl J. H.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4347.
63. Piela L.— Int. J. Quant. Chem., 1971, v. 5, p. 85.
64. Landman U., Pauncz R.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 489.
65. Basilevski M. V., Berenfeld M. M.— Int. J. Quant. Chem., 1974, v. 8, p. 467.
66. Kohanski E., Gouyet J. F.— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 693.
67. Daudey J. P., Malrieu J. P., Rojas O.— Int. J. Quant. Chem., 1974, v. 8, p. 17.
68. Daudey J. P.— Int. J. Quant. Chem., 1974, v. 8, p. 29.
69. Conway A., Murrell J. N.— Mol. Phys., 1972, v. 23, p. 1143.
70. Conway A., Murrell J. N.— Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 873.
71. Murrell J. N., Varandas A. J. C.— Mol. Phys., 1975, v. 30, p. 223.
72. Kolos W.— Int. J. Quant. Chem. Symp., 1974, v. 8S, p. 241.
73. Kolos W.— Int. J. Quant. Chem., 1975, v. 9, p. 133.
74. Jeziorski B., van Hemert M.— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 713.
75. Kolos W.— Theoret. Chim. Acta, 1979, v. 51, p. 219.
76. Kolos W.— Int. J. Quant. Chem., 1976, v. 10, p. 217.
77. Kolos W., Wolniewicz L.— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3663; 1965, v. 45, p. 2429; 1968, v. 49, p. 404.
78. Kolos W.— Acta Physica Austriaca, Suppl., 1977, v. 17, p. 161.
79. Dabrowski I., Herzberg G.— Canad. J. Phys., 1976, v. 54, p. 525.
80. Clementi E.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, pp. 3842, 3851; v. 47, p. 2323.
81. Morokuma K., Pedersen L.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3275.
82. Yarkony D. K., O'Neil S. V., Schaefer H. F.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 855.
83. Bader R. F. W., Gangi R. A.— In: Theoretical Chemistry (A Review of the Recent Literature).— L.: Burlington House, 1975, v. 2.
84. Hobza P., Zahradnic R. Weak Intermolecular Interactions in Chemistry and Biology.— Amsterdam: Elsevier, 1980.
85. Schuster P., Jakubetz W., Marius W.— Topics in Current Chemistry, 1975, v. 60, p. 1.
86. Schuster P.— In: Hydrogen Bond.— Amsterdam: North Holland Pubs. Co., 1976, p. 25.
87. Schuster P.— In: Perspectives in Quantum Chemistry and Biochemistry/ Ed. B. Pullman.— N. Y.: J. Willey & Sons, 1977, v. 2.
88. Dedieu A., Veillard A.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 5, p. 328.
89. Duke A. J., Bader R. F. W.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 631.
90. Raulk A., Allen L. C., Clementi E.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4133.
91. Pulman A., Port J. N. J.— Theoret. Chim. Acta, 1973, v. 32, p. 77.

92. Margenau H., Kestner N. R. Theory of Intermolecular Forces/Second ed.— N. Y.: Pergamon Press, 1971.
93. Boys S. F., Bernardi F.— Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 553.
94. Johansson A., Kollman P., Rothenberg S.— Theoret. Chim. Acta, 1973, v. 29, p. 167.
95. Urban M., Hobza P.— Theoret. Chim. Acta, 1975, v. 36, pp. 207, 215.
96. Diercksen G. F. H., Kraemer W. P., Roos B. O.— Theoret. Chim. Acta, 1975, v. 36, p. 249.
97. Ostlund N. S., Merrifield D. L.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 39, p. 612.
98. Popkie H., Kistenmacher H., Clementi E.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1325.
99. Bulski M., Chalatiniski G.— Theoret. Chim. Acta, 1977, v. 44, p. 399.
100. Nesbet R. K.— Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1497.
101. Löwdin P. O.— Adv. Chem. Phys., 1959, v. 2, p. 207.
102. Benson M. J., McLanghlin D. R.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1322.
103. Kutzelnig W., Staemmler V., Hoheisel C.— Chem. Phys., 1973, v. 1, p. 27.
104. Rothenberg S., Schaefer H. F.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 565.
105. O'Neil S. V., Pearson P. K., Schaefer H. F., Bender C. F.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1126.
106. Губанов В. А., Жуков В. П., Лутинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии.— М.: Наука, 1976.
107. Murrell J. N., Harget A. J. Semi-Empirical Self-Consistent Field Molecular Orbital Theory of Molecules.— L.: Willey-Interscience, 1972.
108. Semi-Empirical Methods of Electronic Structure Calculations. Part A: Techniques/Ed. G. A. Segal.— N. Y.— L.: Plenum Press, 1977 (Modern Theoretical Chemistry, v. VII).
109. Murthy A. S., Rao C. N.— J. Mol. Struct., 1970, v. 6, p. 253.
110. Wormer P. E. S., van der Avoird A.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 3326.
111. Lischka H.— J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4761.
112. Hagstrom S., Shull H.— Revs Mod. Phys., 1963, v. 35, p. 624.
113. Местечкин М. М. Метод матрицы плотности в теории молекул.— Киев: Наукова думка, 1977.
114. Bender C. F., Davidson E. R.— J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 2675.
115. Bender C. F., Davidson E. R.— Phys. Rev., 1969, v. 183, p. 23.
116. Liu B., McLean A. D.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 4557.
117. Bertocini P., Wahl A. C.— Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 991.
118. Bertocini P., Wahl A. C.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1259.
119. Wagner A. F., Das G., Wahl A. C.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1885.
120. Stevens W. J., Wahl A. C., Gardner M. A., Karo A. M.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2195.
121. Dalgarno A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 143.
122. Davidson W. D.— J. Phys. Chem., 1969, v. B2, p. 1110.
123. Rao B. K., Ikenberry D., Das T. P.— Phys. Rev., 1970, v. A2, p. 1411.
124. Каплан И. Г., Родимова О. Б.— Теор. и эксп. химия, 1974, т. 10, с. 3.
125. Wormer P. E. S., van Berkel T., van der Avoird A.— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 1181.
126. Каплан И. Г.— Литовский физич. сборник, 1963, т. 3, с. 227.
127. Каплан И. Г.— Теор. и эксп. химия, 1965, т. 1, с. 608, 619.
128. Matsen F. A.— Adv. Quant. Chem., 1964, v. 1, p. 60.
129. Matsen F. A.— J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 3282.
130. Flynn L. W., Thodos G.— Amer. Inst. Chem. Eng. J., 1962, v. 8, p. 362.
131. Гиришфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
132. Mulder F., van Hemert M., Wormer P. E. S., van der Avoird A.— Theoret. Chim. Acta, 1977, v. 46, p. 39.

133. Quantum Mechanics of Molecular Conformations/Ed. B. Pullman.— L.— N. Y.: J. Willey & Sons, 1976, chs 3 and 4.
134. *Christoffersen R. E., Maggiora G. M.*— Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 419.
135. *Christoffersen R. E., Genson D. W., Maggiora G. M.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 54, p. 239.
136. *Christoffersen R. E., Spangler D., Hall G. G., Maggiora G. M.*— J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8526.
137. *Spangler D., Maggiora G. M., Shipman L. L., Christoffersen R. E.*— J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, pp. 7470, 7478.
138. *Spangler D., Christoffersen R. E.*— Int. J. Quant. Chem., 1980, v. 17, p. 1075.
139. *Diner S., Malrieu J. P., Claverie P.*— Theoret. Chim. Acta, 1969, v. 13, p. 1.
140. *Malrieu J. P., Claverie P., Diner S.*— Theoret. Chim. Acta, 1969, v. 13, p. 18.
141. *Diner S., Malrieu J. P., Jordan F., Gilbert M.*— Theoret. Chim. Acta, 1969, v. 15, p. 100.
142. *Del Re G.*— Theoret. Chim. Acta, 1963, v. 1, p. 188.
143. *Lochmann R., Weller T.*— Int. J. Quant. Chem., 1976, v. 10, p. 909; *Lochmann R., Hofmann H. J.*— Int. J. Quant. Chem., 1977, v. 11, p. 427.
144. *Голбау П.* Статистическая теория атома и ее применения.— М: ИЛ, 1951.
145. *Gombas P.* Statistische Behandlung des Atomes. Handbuch der Physik, 1956, Bd 36, S. 109.
146. *Slater J. C.*— Phys. Rev., 1951, v. 81, p. 385.
147. *Gaspar R.*— Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1954, v. 3, p. 263.
148. *Kohn W., Sham L. J.*— Phys. Rev., 1965, v. A140, p. 1133.
149. *Schwarz K.*— Phys. Rev., 1972, v. B5, p. 2466.
150. *Slater J. C.*— Adv. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 1.
151. *Johnson K. H.*— Adv. Quant. Chem., 1973, v. 7, p. 143.
152. *Слаттер Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.— М: Мир, 1978.
153. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
154. *Weizsäcker C. F.*— Z. Phys., 1935, Bd 96, S. 431.
155. *Соколов Н. Д.*— ЖЭТФ, 1938, т. 8, с. 365.
156. *Компанеев А. С., Павловский Е. С.*— ЖЭТФ, 1956, т. 31, с. 427.
157. *Киржинец Д. А.*— ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 415.
158. *Lenz W.*— Z. Phys. 1932, Bd 77 S. 743.
159. *Jensen H.*— Z. Phys., 1932, Bd 77, S. 722.
160. *Фурсов О. В.*— ЖЭТФ, 1957, т. 32, с. 1464; 1957, т. 33, с. 696; 1958, т. 34, с. 447.
161. *Gaydaenko V. I., Nikulin V. K.*— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 360.
162. *Никуллин В. К.*— ЖТФ, 1971, т. 41, с. 41.
163. *Gordon R. G., Kim Y. S.*— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3122.
164. *Kim Y. S., Gordon R. G.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, pp. 1842, 4323, 4332; v. 61, p. 1.
165. *Nikulin V. K., Tsarev Yu. N.*— Chem. Phys., 1975, v. 10, p. 433.
166. *Rae A. I. M.*— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 18 p. 574.
167. *Wigner E.*— Phys. Rev., 1963, v. 84, p. 420.
168. *Carr W. J., Jr., Coldwell-Hersfall R. A., Fein A. E.*— Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 747.
169. *Gell-Mann M., Brueckner K. A.*— Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 364.
170. *Cohen J. S., Pack R. T.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2372.
171. *Green S.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2654; 1976, v. 64, p. 3463.

172. *Parker G. A., Snow R. L., Pack R. T.*— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1668.
173. *Detrich J., Conn R. W.*— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3091.
174. *Preston R. K., Pack R. T.*— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2480.
175. *Waldman M., Gordon R. G.*— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1340.
176. *Schneider B., Boring A. M., Cohen J. S.*— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, p. 576.
177. *Parker G. A., Snow R. L., Pack R. T.*— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 33, p. 399.
178. *Tabisz G. C.*— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 52, p. 125.
179. *Mathews G. P., Smith E. B.*— Mol. Phys., 1976, v. 32, p. 1719.
180. *Clugston M. J.*— Adv. Phys., 1978, v. 6, p. 893.

К главе IV

1. *Ross M., Alder B.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 4203.
2. *Гуршфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
3. *Sherwood A. E., Prausnitz J. M.*— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 413.
4. *Sherwood A. E., de Rocco A. J., Masson E. A.*— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2984.
5. *Datta K., Barna A. K.*— J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., 1972, v. 5, p. 1676.
6. *Goldman S.*— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 3775.
7. *Lee J. K., Henderson D., Barker J. A.*— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 429.
8. *De Boer J. H.*— Adv. in Catalysis, 1956, v. 8, p. 29.
9. *Авгуль И. И., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях.— М.: Химия, 1975.
10. *Киселев В. Ф., Крылов О. В.* Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков.— М.: Наука, 1978.
11. *Freeman M. P.*— J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 729.
12. *Sinanoglu O., Pitzer K. S.*— J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1279.
13. *Синаноглу О.*— В сб. Современная квантовая химия/Под ред. Синаноглу.— М.: Мир, 1968, т. 2, с. 230.
14. *Dyke Th.R., Howard B. J., Klempner W.*— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2442.
15. *Karpfen A., Schuster P.*— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 44, p. 459.
16. *Smith D. F.*— J. Mol. Spectrosc., 1959, v. 3, p. 473.
17. *Лунтей В.*— В сб.: Современная квантовая химия/Под ред. О. Синаноглу.— М.: Мир, 1968, т. 2, с. 179.
18. *Базилев Н. Г.* Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий.— Л.: Наука, 1972.
19. *Kestner N. R., Sinanoglu O.*— J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1730.
20. *Barker J. A., Henderson D., Smith W. R.*— Mol. Phys., 1969, v. 17, p. 579.
21. *Barker J. A., Pompe A.*— Aust. J. Chem., 1968, v. 21, p. 1683.
22. *Margenau H., Kestner N. R.* Theory of Intermolecular Forces.— N. Y.: Pergamon Press, 1971.
23. *Axilrod B. M., Teller E.*— J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 299.
24. *Muttio J.*— Proc. Phys.-Math. Soc., Japan, 1943, v. 17, p. 629.
25. *Axilrod B. M.*— J. Chem. Phys., 1954, v. 19, p. 749.
26. *Midzuno Y., Kihara T.*— J. Chem. Phys., 1956, v. 11, p. 1045.
27. *Kihara T.*— Adv. Chem. Phys., 1958, v. 1, p. 267.
28. *Aub M. R., Zienau S.*— Proc. Roy. Soc., 1960, v. A257, p. 464.
29. *Bell R. J., Kingston A. E.*— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 88, p. 901.
30. *Dalgarno A., Davidson W. D.*— Adv. Atom. Mol. Phys., 1966, v. 2, p. 1.
31. *Sinanoglu O.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 283.
32. *Kreek H., Meath W. J.*— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 2289.

33. O'Shea S. F., Meath W. J.— Mol. Phys., 1974, v. 28, p. 1431.
34. O'Shea S. F., Meath W. J.— Mol. Phys., 1976, v. 31, p. 515.
35. Bade W. L.— J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 1280.
36. Bell R. J.— J. Phys., 1970, v. B3, p. 751.
37. Doran B. M., Zucker I. J.— J. Phys., 1971, v. C4, p. 307.
38. Bruch L. W., Novaro O., Flores A.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 2371.
39. Mahan G. D.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1569.
40. Rosen P.— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 1007.
41. Novaro O. A., Beltran-Lopez V.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 815.
42. Musso G. E., Magnasco V., Giardina M. P.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 3749.
43. Kolos W., Nieves F., Novaro O.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 41, p. 431.
44. Dykstra C. E., Schaefer H. F., III, Meger W.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5144.
45. Толпыго К. Б., Троицкая Е. П.— ФТТ, 1974, т. 16, с. 795.
46. Толпыго К. Б., Троицкая Е. П.— ФТТ, 1975, т. 17, с. 111.
47. Atoji M., Lipscomb W. N.— Acta Crystallogr., 1954, v. 7, p. 173.
48. Habuda S. P., Gagarinsky Yu. V.— Acta Crystallogr., 1971, v. B27, p. 1677.
49. Karpfen A., Ladik J., Russegger P., Schuster P., Suhai S.— Theoret. Chim. Acta, 1974, v. 34, p. 115.
50. Zunger A.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1713.
51. Kertesz M., Koller J., Azman A.— Chem. Phys. Lett., 1975, v. 36, p. 576.
52. Del Re G., Ladik J., Biczo G.— Phys. Rev., 1967, v. 155, p. 997.
53. Hill T. L.— J. Chem. Phys., 1946, v. 14, p. 465; 1948, v. 16, pp. 399, 938.
54. Китайгородский А. И.— Изв. АН СССР, сер. физич., 1951, т. 15, с. 157.
55. Kitaigorodsky A. I.— Tetrahedron, 1961, v. 14, p. 230.
56. Китайгородский А. И.— ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 116.
57. Китайгородский А. И., Мирская К. В.— Кристаллография, 1961, т. 6, с. 507; 1964, т. 9, с. 174.
58. Китайгородский А. И., Мирская К. В., Товбис А. Б.— Кристаллография, 1968, т. 13, с. 225.
59. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1974.
60. Зоркий П. М., Бельский В. К.— В сб.: Современные проблемы физической химии, 1970, т. 4, с. 379.
61. Williams D. E.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3770; 1967, v. 47, p. 4680.
62. Китайгородский А. И.— УФН, 1979, т. 127, с. 391.
63. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул.— М.: Химия, 1974.
64. Engler E. M., Andose J. D., Schleyer P. V. R.— J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8005.
65. Allinger N. L., Tribble M. T., Miller M. A., Wertz D. H.— J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 1637.
66. Scott R. A., Scheraga H. A.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2091.
67. Flory P. J., Brant D. A., Miller W. J.— J. Mol. Biol., 1967, v. 23, p. 47.
68. Hendrickson J. B.— J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4537; 1967, v. 89, pp. 7036, 7043, 7047.
69. Conformation of Biopolymers/Ed. G. N. Ramachandran.— L.: Acad. Press, 1967.
70. Дашевский В. Г.— Ж. структ. хим., 1968, т. 9, с. 289; 1970, т. 11, с. 489, 912.
71. Полтев В. И., Сухоруков Б. И.— Биофизика, 1967, т. 12, с. 763; 1968, т. 13, с. 941; Ж. структ. хим., 1968, т. 9, с. 298.
72. Полтев В. И.— Кристаллография, 1977, т. 22, с. 453.
73. Голованов И. Б., Волькенштейн М. В.— ДАН СССР, 1977, т. 236, с. 1140.
74. Burgos E., Bonadeo H.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 49, p. 475.

75. *Williams D. E.*— *Acta Crystallogr.*, 1974, v. A30, p. 74.
76. *Wormer P. E. S., van der Avoird A.*— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3326.
77. *Базилевский М. В., Еловский С. Н., Тихомиров В. А.*— Теор. и эксп. химия, 1978, т. 14, с. 156.
78. *Промыслов В. М., Мусуркии И. А., Овчинников А. А.*— Теор. и эксп. химия, 1976, т. 12, с. 591.
79. *Shipman L. L., Burges A. W., Scheraga H. A.*— *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1975, v. 72, p. 543.
80. *Momany F. A., Carruthers L. M., McGuire R. F., Scheraga H. A.*— *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1595.
81. *Momany F. A., Carruthers L. M., Scheraga H.*— *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1621.
82. *Fu Yi Chang, McGuire R. F., Scheraga H. A.*— *Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 468.
83. *Clementi E., Cavallone F., Scordamaglia R.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5531.
84. *Scordamaglia R., Cavallone F., Clementi E.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 5545.
85. *Corongiu G., Clementi E.*— *Gazzetta Chimica Italiana*, 1978, v. 108, p. 273.
86. *Clementi E., Corongiu G.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1979, v. 16, p. 897.
87. *Amos A. T., Crispin R. J.*— In: *Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives/Eds H. Eyring, D. Henderson.*— N. Y.— L.: Acad. Press, 1976, v. 11, p. 2.
88. *Hanlas Z., Houza P., Zahradnik R.*— *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1978, v. 43, p. 1356.
89. *Daudey J. P., Novaro O., Kolos W., Berrondo M.*— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 4297.
90. *Novaro O., Kolos W.*— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 5066.
91. *Clementi E., Kolos W., Lie J. C., Ranghino G.*— *Int. J. Quant. Chem.*, 1980, v. 17, p. 377.
92. *Clementi E., Kistenmacher H., Kolos W., Roman S.*— *Theoret. Chim. Acta*, 1980, v. 55, p. 257.
93. *Smit P. H., Derissen J. L., van Duijneveldt F. B.*— *Mol. Phys.*, 1979, v. 37, p. 521.
94. *Clementi E., Corongiu G., Ranghino G.*— *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 74, p. 578.

К главе V

1. *Lennard-Jones J. E.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1924, v. A 106, p. 463.
2. *Watts R. O., McGee I. G.* *Liquid State Chemical Physics.*— N. Y. — L.: J. Willey & Sons, 1976.
3. *Mason E. A., Schamp H. W.*— *Ann. Phys. (USA)*, 1958, v. 4, p. 233.
4. *Klein M., Hanley H. J. M.*— *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 4722.
5. *Hanley H. J. M., Klein M.*— *J. Phys. Chem.*, 1972, v. 76, p. 1743.
6. *Nain V. P. S., Aziz R. A., Jain P. C., Saxena S. C.*— *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 3242.
7. *Pitzer K. S.*— *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 3427.
8. *Kihara T.*— *Revs Mod. Phys.*, 1953, v. 25, p. 831.
9. *Kihara T.*— *Adv. Chem. Phys.*, 1964, v. 5, p. 147.
10. *Kihara T., Koba S.*— *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, v. 9, p. 688.
11. *Sinanoglu O.*— *Adv. Chem. Phys.*, 1967, v. 12, p. 283.
12. *Buckingham R. A.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1938, v. A168, p. 264.
13. *Китайгородский А. И.* Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1971.
14. *Дашевский В. Г.* Конформации органических молекул.— М.: Химия, 1974.

15. *Williams D. E.*— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 3770.
16. *Schnepf O.*— Adv. Atom. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 155.
17. *Buckingham R. A.*— J. Plan. Space Sci., 1964, v. 3, p. 205.
18. *Alrichs R., Penco R., Scoles G.*— Chem. Phys., 1977, v. 19, p. 119.
19. *Smith K. M., Rulis A. M., Scoles G., Aziz R. A., Nain V.*— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 152.
- 19a. *Aziz R. A., Nain V. P. S., Carley J. S., Taylor W. L., McConville G. T.*— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 4330.
- 19б. *Ng K., Meath W. J., Allnatt A. R.*— Chem. Phys., 1978, v. 32, p. 175; Mol. Phys., 1979, v. 37, p. 237.
- 19в. *Koide A., Meath W. J., Allnatt A. R.*— Mol. Phys., 1980, v. 39, p. 895.
20. *Karr S., Konowalow D. D.*— Nuovo Cimento, 1964, v. 34, p. 205.
21. *Barker J. A., Pompe A.*— Australian J. Chem., 1968, v. 21, p. 1683.
22. *Bobetic M. V., Barker J. A.*— Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 4169.
23. *Barker J. A., Fisher R. A., Watts R. O.*— Mol. Phys., 1971, v. 21, p. 657.
24. *Barker J. A., Watts R. O., Lee J. K., Schafer T. P., Lee Y. T.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3081.
25. *Смирнов Б. М.* Асимптотические методы в теории атомных столкновений.— М.: Атомиздат, 1973.
26. *Смирнов Б. М.*— УФН, 1978, т. 125, с. 331.
27. *Morse P. M.*— Phys. Rev., 1929, v. 34, p. 57.
28. *Girifalco L. A., Weizer V. G.*— Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 687.
29. *Torrens I. M.*— Interatomic Potentials.— N. Y.— L.: Acad. Press, 1972.
30. *Pöschl G., Teller E.*— Z. Phys., 1933, Bd 83, S. 143.
31. *Davies M.*— J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 374.
32. *Журное Н. И., Шадрин О. П.*— Опт. и спектроск., 1968, т. 24, с. 890.
33. *Шадрин О. П., Журное Н. И.*— Опт. и спектроск., 1975, т. 38, с. 648.
34. *Хатманов Г. А.*— Изв. вузов, Физика, 1978, № 7, с. 23; Вестник ЛГУ, 1971, № 10, с. 22.
35. *Rydberg R.*— Z. Phys., 1931, Bd 73, S. 376.
36. *Sinanoglu O., Pitzer K. S.*— J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 960.
37. *Varshni Y. P.*— Revs Mod. Phys., 1957, v. 29, p. 664.
38. *Steele D., Lippincott E. R., Vanderslice J. T.*— Revs Mod. Phys., 1962, v. 34, p. 239.
39. *Hulburt H. M., Hirschfelder J. O.*— J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 61.
40. *Lippincott E. R.*— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 2070.
41. *Lippincott E. R., Steele D.*— J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 2065.
42. *Dunham J. L.*— Phys. Rev., 1932, v. 41, pp. 713, 721.
43. *Simons G., Parr R. G., Finlan J. M.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3229.
44. *Bickes R. W., Jr., Bernstein R. B.*— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 26, p. 457.
45. *Keil M., Kuppermann A., Slankas J. T.*— Chem. Phys., 1978, v. 59, p. 339.
46. *Thakkar A. J.*— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1693.
47. *Goble J. H., Winn J. S.*— J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 2058.
48. *Stockmayer W. N.*— J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 398.
49. *Zandee L., Reuss J.*— Chem. Phys., 1977, v. 26, pp. 327, 345.
50. *McKellar A. R. W., Welsh H. L.*— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 595; Canad. J. Phys., 1972, v. 50, p. 1458.
51. *Le Roy R. J., van Kranendonk J.*— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4750.
52. *Schafer R., Gordon R. G.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 5422.
53. *Duncker A. M., Gordon R. G.*— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 700.
54. *Foster K. R., Rugheimer J. H.*— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2632.
55. *Pack R. T.*— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 55, p. 197.
56. *Rowlinson J. S.*— Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, p. 120.

57. *Ben-Naim A., Stillinger F. H.*— In: Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solutions/Ed. R. A. Horne: Interscience, 1972.
58. *Rahman A., Stillinger F. H.*— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1284; 1971, v. 55, p. 3336.
59. *Watts R. O.*— Mol. Phys., 1974, v. 28, p. 1069.
60. *Popkie H., Kistenmacher H., Clementi E.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1325.
61. *Lie J. C., Clementi E., Yoshimine M.*— J. Chem. Phys., 1976, v. 164, p. 2314.
62. *Bohr N.*— Kgl. Danske Vid. Selsk., Mat.-Fys. Medd., 1948, v. 18, № 8.
63. *Brinkman J. A.*— J. Appl. Phys., 1954, v. 25, p. 961.
64. *Фурков О. Б.*— ДАН СССР, 1953, т. 91, с. 515; ЖЭТФ, 1957, т. 33, с. 696.
65. *Sommerfeld A.*— Z. Phys., 1932, Bd 78, S. 283.
66. *March N. H.*— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1950, v. 46, p. 356.
67. *Umeda K.*— J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 290.
68. *Moliere G.*— Z. Naturforsch., 1947, Bd A2, S. 133.
69. *Born M., Mayer J. E.*— Z. Phys., 1932, Bd 75, S. 1.
70. *Hungtington H. B.*— Phys. Rev., 1953, v. 91, p. 1092.
71. *Hungtington H. B.*— Solid State Phys., 1958, v. 7, p. 213 (перевод: УФН, 1961, т. 74, с. 303, 461).
72. *Boys S. F., Shavitt I.*— Proc. Roy. Soc., 1960, v. A254, p. 499.
73. *Munn R. J.*— J. Chem. Phys., 1969, v. 40, p. 1439.
74. *Erginsoy C., Vineyard G. H., Englert A.*— Phys. Rev., 1964, v. 133, p. A595.
75. *Siska P. E., Parson J. H., Schafer T. P., Lee Y. T.*— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5762.
76. *Chen C. H., Siska P. E., Lee Y. T.*— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 601.
77. *Алберг Дж., Хильсон Э., Уоли Дж.* Теория сплайнов и ее приложения.— М.: Мир, 1977.
78. *Стечкин С. В., Субботин Ю. П.* Сплайны в вычислительной математике.— М.: Наука, 1976.
79. *Идые В., Драйард Д., Джеймс Ф., Рус М., Садуле Б.* Статистические методы в экспериментальной физике.— М.: Атомиздат, 1976.
80. *Денисов В. П.* Математическое обеспечение системы ЭВМ — экспериментатор.— М.: Наука, 1977.
81. *Алберт А.* Регрессия, псевдоинверсия и рекуррентное оценивание.— М.: Наука, 1977.
82. *Соболь И. М.* Метод Монте-Карло.— М.: Наука, 1968.
83. *Химмельблад Д.* Анализ процессов статистическими методами. М.: Мир, 1973.
84. *Вахвалов М. С.* Численные методы.— М.: Наука, ч. I, 1975.
85. *Guggenheim E. A., McGlashan M. L.*— Proc. Roy. Soc., 1960, v. A255, p. 456.
86. *Koide A., Kihara T.*— Chem. Phys., 1974, v. 5, p. 34.
87. *Гирифельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
88. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Вирнальное уравнение состояния.— М.: Мир, 1972.
89. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов.— М.: ИЛ, 1960.
90. *Maitland G. C., Smith E. B.*— Mol. Phys., 1972, v. 24, p. 1185.
91. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика.— М.: Наука, 1973.
92. *Mason E. A., Munn R. J., Smith F. J.*— Disc. Faraday Soc., 1965, v. 40, p. 27.
93. *Smith F. J., Mason E. A., Munn R. J.*— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 1334.

94. *Pollock E. L., Bruce T. A., Chester G. V., Krumhansl J. A.*— Phys. Rev., 1972, v. 5, p. 4180.
95. *Metsel L. V., Cox J. F.*— Phys. Rev., 1975, v. B41, p. 1762.
96. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1954.
97. *Fuchs K.*— Proc. Roy. Soc., 1936, v. A153, p. 622.
98. *Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M., Vineyard G. H.*— Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 1229.
99. *Cochran W.*— Proc. Roy. Soc., 1963, v. A276, p. 308.
100. *Wallace D. C.*— Phys. Rev., 1969, v. 187, p. 991.
101. *Thompson M. W.* Defect and Radiation Damage in Metals.— L.: Cambridge Univ. Press, 1969.
102. *Lehmann Chr., Leibfried G.*— Z. Phys., 1961, Bd 162, S. 203.
103. *Thompson M. W., Nelson R. S.*— Proc. Roy. Soc., 1961, v. A1259, p. 458.
104. *Thompson M. W.*— Phil. Mag., 1968, v. 18, p. 377.
105. *Torrans I. M., Chadderton L. T.*— Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 671.
106. *Mason E. A., Vanderslice J. T.*— In: Atomic and Molecular Processes/Ed. D. R. Bates.— N. Y.: Acad. Press., 1962, ch. 17.
107. Molecular Beams.— Adv. Chem. Phys., 1966, v. 10.
108. *Mason E. A., Monchick L.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 329.
109. *Bernstein R. B., Muckerman J. T.*— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 390.
110. *Леонас В. Б.*— УФН, 1972, т. 107, с. 29.
111. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
112. *Мотт Н., Мессу Г.* Теория атомных столкновений.— М.: Мир, 1969.
113. *Jordan J. E., Amdur I.*— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 165.
114. *Amdur I., Jordan J. E.*— Adv. Chem. Phys., 1966, v. 10, p. 29.
115. *Malerich C. J., Povodator K. B., Cross R. J., Jr.*— Chem. Phys., 1977, v. 20, p. 409.
116. *Леонас В. Б., Хромов В. И.*— ДАН СССР, 1978, т. 240, с. 313.
117. *Bernstein R. B., Kramer K. H.*— J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 2507.
118. *Rydberg R.*— Z. Phys., 1931, Bd 73, S. 376; 1933, Bd 80, S. 514.
119. *Klein O.*— Z. Phys., 1932, Bd 76, S. 226.
120. *Rees A. L. G.*— Proc. Roy. Soc., 1947, v. A59, p. 998.
121. *Kaminsky M. E.*— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 4951.
122. *Buck U.*— Revs Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 369; Adv. Chem. Phys., 1975, v. 30, p. 313.
123. *Gerber R. B., Shapiro M.*— Chem. Phys., 1976, v. 13, p. 227.
124. *Frédberg C. E.*— Phys. Rev., 1947, v. 72, p. 519.
125. *Hylleraas E. A.*— Phys. Rev., 1948, v. 74, p. 48.
126. *Bargmann V.*— Revs Mod. Phys., 1949, v. 21, p. 488.
127. *Bargmann V.*— Phys. Rev., 1949, v. 75, p. 301.
128. *Levinson N.*— Kgl. Danske Vid. Sels., Mat.-Fys. Medd., 1949, v. 25, № 9; Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 755.
129. *Марченко В. А.*— ДАН СССР, 1950, т. 72, с. 47.
130. *Марченко В. А.*— Труды Московского матем. общества, 1950, т. I, с. 327.
131. *Гельфанд И. М., Левитан Б. М.*— Изв. АН СССР, сер. матем., 1951, т. 15, с. 309.
132. *Де Альфаро В., Редже Т.* Потенциальное рассеяние.— М.: Мир, 1966.
133. *Ньютон Р. Г.* Теория рассеяния.— М.: Мир, 1969.
134. *Крейн М. Г.*— Успехи матем. наук, 1958, т. 13, № 5, с. 83.
135. *Агранович Э. С., Марченко В. А.* Обратная задача рассеяния.— М.: Наука, 1963.
136. *Фаддеев Л. Д.* Обратная задача квантовой теории рассеяния, II, сер.

- «Современные проблемы математики». Итоги науки и техники.— М.: ВИНТИ, 1974, т. 3, с. 93.
137. *Шаден К., Сабатье П.* Обратные задачи в квантовой теории рассеяния.— М.: Мир, 1980.
 138. *Hoyle F. G.*— *Phys. Rev.*, 1939, v. 55, p. 664.
 139. *Фирсов О. Б.*— *ЖЭТФ*, 1953, т. 24, с. 279.
 140. *Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н.* Курс современного анализа.— М.: ИЛ, 1963.
 141. *Lane G. H., Everhart E.*— *Phys. Rev.*, 1960, v. 120, p. 2064.
 142. *Buck U.*— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 1923.
 143. *Buck U., Kick M., Pauly H.*— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 3391.
 - 143a. *Gerber R. B., Shapiro M., Buck U., Schleuseker J.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1978, v. 41, p. 236.
 - 143b. *Gerber R. B., Buch V., Buck U.*— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 3596.
 144. *Gough D. W., Smith E. B., Maitland G. C.*— *Mol. Phys.*, 1972, v. 24, p. 151.
 145. *Gough D. W., Smith E. B., Maitland G. C.*— *Mol. Phys.*, 1973, v. 25, p. 1433; 1974, v. 27, p. 867.
 146. *Clancy P., Gough D. W., Matthews G. P., Smith E. B., Maitland G. C.*— *Mol. Phys.*, 1975, v. 30, p. 1397.
 147. *Maitland G. C., Smith E. B.*— *Mol. Phys.*, 1971, v. 22, p. 861.
 148. *Boushehr A., Viehland L. A., Mason E. A.*— *Chem. Phys.*, 1978, v. 28, p. 313.
 149. *McDaniel E. W., Mason E. A.* *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases.*— N. Y.: Wiley, 1973.
 150. *Viehland L. A., Mason E. A.*— *Ann. Phys. (USA)*, 1975, v. 91, p. 499.
 151. *Viehland L. A., Harrington M. M., Mason E. A.*— *Chem. Phys.*, 1976, v. 17, p. 433.
 152. *Gatland I. R., Morrison W. F., Ellis H. W., Thackston M. G., McDaniel E. W., Alexander M. H., Viehland L. A., Mason E. A.*— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 5121.
 153. *Gatland I. R., Lamm D. R., Thackston M. G., Pope W. M., Eisele F. G., Ellis H. W., McDaniel E. W.*— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 4951.
 154. *Crawford F. W., Harris E. J., Smith E. B.*— *Mol. Phys.*, 1979, v. 37, p. 1323.

К Приложению II

1. *Jepsen D. W., Hirschfelder J. O.*— *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 1323.
2. *Fröman A.*— *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 1940.
3. *Dalgarno A., McCarroll R.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1956, v. A237, p. 383.
4. *Kolos W., Wolniewicz L.*— *Revs Mod. Phys.*, 1963, v. 35, p. 473.
5. *Hirschfelder J. O., Meath W. J.*— *Adv. Chem. Phys.*, 1967, v. 12, p. 3.
6. *Борн М., Хуань Куань.* Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.
7. *Давыдов А. С.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1973.
8. *Born M.*— *Nachr. Acad. Wiss. Goett.*, 1951, Bd 1, S. 1.
9. *Kolos W., Wolniewicz L.*— *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 3663.
10. *Kolos W.*— *Adv. Quant. Chem.*, 1970, v. 5, p. 99.
11. *Kolos W.*— *Acta Physica Austriaca, Suppl.*, 1977, v. 17, p. 161.
12. *Wolniewicz L.*— *Canad. J. Phys.*, 1975, v. 53, p. 1207; 1976, v. 54, p. 672.
13. *Treffler M., Cuth H. P.*— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 20, p. 704.
14. *Buncker P. R., Moss R.*— *Mol Phys.*, 1977, v. 33, p. 417.
15. *Kiselev A. A.*— *Canad. J. Phys.*, 1978, v. 56, p. 615.
16. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул.— М.: Мир, 1969.
17. *Берсукер И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1976.

18. *Englman R.*— The John-Teller Effect in Molecules and Crystals.— L.: Willey — Interscience, 1972.
19. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
20. *Ман-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул.— М.: Мир, 1972.
21. *Roothaan C. C. J.*— *Revs Mod. Phys.*, 1951, v. 23, p. 69.
22. *Каплан И. Г.*— *Успехи химии*, 1979, т. 48, с. 1027.
23. *Хартри Д.* Расчеты атомных структур.— М.: ИЛ, 1960.
24. *Hall G. G.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1951, v. A205, p. 541.
25. *Schaefer H. F.* The Electronic Structure of Atoms and Molecules. Addison Wesley, Reading Mass, 1972.
26. *Methods of Electron Structures Theory/Ed. H. F. Schaefer, III.*— N. Y.— L.: Plenum, Press, 1977 (Modern Theoretical Chemistry, v. III).
27. *Roothaan C. C. J., Bagus P. S.*— In: *Methods of Computational Physics*, v. 2.— N. Y.: Acad. Press, 1963.
28. *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics/Eds. G. Diercksen, B. Sutcliffe, A. Veillard.*— Dordrecht—Boston, 1975.
29. *Nesbet R. K.*— *Adv. Quant. Chem.*, 1967, v. 3, p. 1.
30. *Gerrat J.*— *Ann. Reports Progr. Chem.*, 1969, v. A65, p. 3.
31. *Bader R. F.*— In: *Theoretical Chemistry/Ed. C. A. Coulson*, Buckingham MTP International Review of Science.— London: Butterworths, 1975.
32. *Wahl A. C.*— *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 2600.
33. *Nesbet R. K.*— *Phys. Rev.*, 1961, v. 122, p. 1497.
34. *Löwdin P. O.*— *Adv. Chem. Phys.*, 1959, v. 2, p. 207.
35. *Kaplan I. G.* Symmetry of Many-Electron Systems.— N. Y.— L.: Acad. Press, 1975.
36. *Kutzelnigg W.*— *Topics in Current Chemistry*, 1973, v. 41, p. 31.
37. *Wigner E. P.*— *Trans. Faraday Soc.*, 1938, v. 34, p. 678.
38. *Hylleraas E.*— *Z. Phys.*, 1928, Bd 48, S. 469; 1929, Bd 54, S. 347.
39. *James H. M., Coolidge A. S.*— *J. Chem. Phys.*, 1933, v. 1, p. 825.
40. *Фок В. А.*— *ДАН СССР*, 1950, т. 73, с. 735.
41. *Hurley A. S., Lennard-Jones J., Pople J. A.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1953, v. A220, p. 446.
42. *Ляст И. Ц.*— *Физика молекул*, 1976, вып. 2, с. 41.
43. *Местечкин М. М.* Метод матрицы плотности в теории молекул.— Киев: Наукова думка, 1977.
44. *Гаевский Ю. А., Каплан И. Г.*— *Теор. и эксп. химия* 1978, т. 14, с. 723.
45. *Whitten J. L., Hackmayer M.*— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 5584.
46. *Hackmayer M., Whitten J. L.*— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 3739.
47. *Segal G. A., Witmore R., Wolf K.*— *Chem. Phys.*, 1978, v. 30, p. 269.
48. *Hagstrom S., Shull H.*— *Revs. Mod. Phys.*, 1963, v. 183, p. 21.
49. *Bender C. F., Davidson E. R.*— *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 2675.
50. *Френкель Я. И.* Волновая механика.— Харьков: ОНТИ, 1932.
51. *Юцис А. П.*— *ЖЭТФ*, 1952, т. 23, с. 129.
52. *Wahl A. C., Das G.*— *Adv. Quant. Chem.*, 1970, v. 5, p. 261.
53. *Энштейн С.* Вариационный метод в квантовой химии.— М.: Мир, 1977.
54. *Hylleraas E.*— *Z. Phys.*, 1930, Bd 65, S. 209.
55. *Kirkwood J. G.*— *Phys. Z.*, 1931, Bd 33, S. 57.
56. *Hirschfelder J. O., Byers Brown W., Epstein S. T.*— *Adv. Quant. Chem.*, 1964, v. 1, p. 255.

57. Браун П. А., Ребане Т. К.— В сб.: Вопросы квантовой теории атомов и молекул, Изд-во ЛГУ, 1978, вып. 1, с. 143.
58. Killenbeck J.— Rep. Progr. Phys., 1977, v. 40, p. 964.
59. Kato T. Perturbation Theory of Linear Operators.— Berlin: Springer Verlag, 1966.
60. Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. И. Курс современного анализа, ч. I.— М.: Физматгиз, 1963.
61. The Pade Approximant in Theoretical Physics/Ed. G. A. Baker, Jr., J. L. Gammel.— N. Y.: Acad. Press, 1970.
62. Baker G. A., Jr. Essentials of the Pade' Approximants.— N. Y.: Acad. Press, 1975.
63. Нудельман А. А., Тулуб А. В.— Теор. и матем. физика; 1979, т. 39, с. 359.

Илья Григорьевич
КАПЛАН

**ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

Редакторы

Д. А. Миртова, Н. А. Петрушина

Технический редактор

В. Н. Кондакова

Корректоры

Т. С. Плетнева, Н. Д. Дорохова

ИБ № 11947

Сдано в набор 06.11.81.
Подписано в печать 10.03.82.
Т-00392.
Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 1.
Обыкновенная гарнитура.
Высокая печать.
Усл. печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 20,65
Тираж 3500 экз.
Заказ № 1028
Цена 3 р. 40 к.

Издательство «Наука»
Главная редакция
физико-математической литературы
117071, Москва, В-71,
Ленинский проспект, 15

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99,
Шубинской пер., 10