

539.196.3

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ*И. Г. Каплан, О. Б. Родимова***СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	403
1. Развитие классических представлений о межмолекулярных силах	405
2. Современные квантовомеханические представления о межмолекулярных взаимодействиях	409
а) Концепция межмолекулярных потенциалов и классификация типов взаимодействий (409). б) Прямое электростатическое взаимодействие (413). в) Поляризационные взаимодействия (416). 1) Индукционные взаимодействия (416); 2) Дисперсионные взаимодействия (418). г) Резонансное взаимодействие (420). д) Учет запаздывания при далекодействующих взаимодействиях. Взаимодействие между макроскопическими телами (422). е) Магнитные взаимодействия (424). ж) Обменные взаимодействия (426). з) Вклады различных типов взаимодействий в энергию системы двух атомов водорода (430).	
3. Методы расчета потенциальных кривых и критерии их применимости	432
а) Теория возмущений для далекодействующих сил и мультипольное разложение (432). б) Обменные теории возмущений (435). в) Вариационные методы (440).	
Цитированная литература	445

«Некоторые думают, что
между молекулами нахо-
дится воздух»

А. С. Компанеев

ВВЕДЕНИЕ

Знание потенциалов межмолекулярного взаимодействия *) 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, лежат в основе коллоидообразования. Исследование механизма элементарных химических актов невозможно без знания процессов обмена поступательной и электронно-колебательной энергией,

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

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 важнейших для существования жизни соединений, как ДНК и РНК.

Развитие новейшей техники потребовало знания макроскопических свойств газов в условиях, труднодоступных для экспериментальных измерений (сверхзвуковые скорости, высокие температуры $T > 1000^\circ$, 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, преддиссоциация, уширение линий давлением);

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

г) данные по свойствам кристаллов (упругие константы, фоновные спектры, энергии 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 релаксаций).

Для обработки экспериментальных данных используют различные модельные потенциалы парного взаимодействия с параметрами, получаемыми путем подгонки теоретических значений под экспериментальные^{1,2}. В зависимости от рассматриваемой системы наиболее употребительны потенциалы Леннарда-Джонса, Морзе, Кихары и ряд других. Отметим, что все эти полуэмпирические потенциалы не могут правильно описать межмолекулярный потенциал в широкой области расстояний. К тому же 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.

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 некоторых экспериментах удастся решить так называемую обратную задачу — восстановить вид потенциала из экспериментальных данных, как правило, в ограниченной области расстояний (это эксперименты по рассеянию в молекулярных пучках, колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул). При оценке достоверности получаемого потенциала помимо приближенности измерения (экспериментальная погрешность) необходимо учитывать приближенность формул, связывающих измеряемую характеристику с молекулярным потенциалом (погрешность теоретической аппроксимации).

Более часто применяется подгонка параметров в выбранном модельном потенциале так, 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, а зависит только от отношения между шириной и глубиной потенциальной ямы³. Коэффициент вязкости также малочувствителен к зависимости потенциала от расстояния.

Все это указывает на важность теоретического нахождения потенциальных кривых. Знание качественной аналитической зависимости позволяет строить более реалистические модельные потенциалы. В настоящее время достигнуты значительные успехи в создании теории межмолекулярных взаимодействий. В одном обзоре трудно осветить все вопросы, связанные с теорией межмолекулярных сил. Мы постарались дать общую физическую картину взаимодействия молекул, по возможности проанализировав вклады различных типов взаимодействий и выделив среди них основные для каждой области расстояний. Значительное внимание в обзоре уделено анализу приближений, используемых в различных теоретических методах расчета. К сожалению, из-за недостатка места мы не останавливаемся на таких важных вопросах, как проблема неаддитивности межмолекулярных сил, выбор модельных потенциалов, восстановление потенциалов из эксперимента и ряде других. Включение этих вопросов в обзор привело бы к чрезмерной конспективности изложения.

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

1. РАЗВИТИЕ КЛАССИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛАХ

Представления об атомистическом строении материи возникли еще у древних философов. Согласно их воззрениям, все тела состоят из мельчайших неделимых частиц (атомов), разделенных пустотой. Взаимодействия между атомами проявляются лишь при непосредственном контакте. В поэме «О природе вещей» Лукреций, излагая учение Эпикура, пишет⁴:

Что, наконец, представляется нам затверделым и плотным,
То состоять из начал крючковатых должно несомненно,
Сцепленных между собой наподобие веток сплетенных...
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...

После средневекового провала в развитии науки интерес к учению древних атомистов возрождается лишь с середины XVII века. Представления Галилея еще чужды всякой наглядности. Составляющие вещество частички он сводит к математическим точкам, разделенным пустотой, а прочность тел объясняет «отвращением к пустоте», т. е. сопротивлением маленьких пустот попыткам их увеличения.

Большое влияние на развитие представлений о физической картине мира оказали идеи Декарта. Материя, по Декарту, состоит из частиц, отличающихся формой и размерами. Каждая частица, в отличие от представлений древних, в свою очередь делима до бесконечности. 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 чисто механическими взаимодействиями. «Части всех однородных твердых тел, — пишет Ньютон ⁵, — вполне прикасающиеся 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,

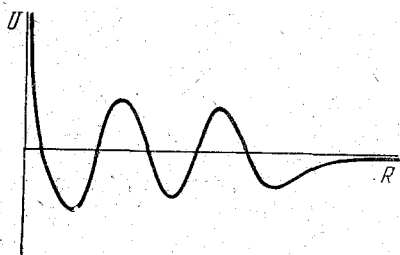


Рис. 1. Универсальный закон взаимодействия Р. Бошковича.

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». (Чем не современные представления о взаимодействиях!)

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 г.). Его капитальный труд так и называется «Теория естествознания, сведенная к одному-единственному закону сил, существующих в природе» ⁶. Бошкович полагает, что между любой парой материальных точек действует осциллирующая сила, неограниченно возрастающая при сближении частиц и переходящая в силы притяжения Ньютона $\sim 1/r^2$ на больших расстояниях. К своему закону Бошкович пришел, по его словам, размышляя над механизмом удара. Чередование сил притяжения и отталкивания Бошкович считает необходимым для объяснения таких разных явлений, как расширение газа, абсорбция, деформация пластичных веществ. Закон взаимодействия Бошковича можно рассматривать как первый модельный потенциал, привлеченный для объяснения физических свойств.

Примерно в то же время французский физик Клеро (1743) привлекает представление о силах, действующих между молекулами, для объяснения подъема жидкости в капилляре. Роль молекулярных сил в капиллярных явлениях обсуждалась в дальнейшем также Лапласом (1805) и Гауссом (1830). Конкретный вид зависимости потенциала от расстояния в этих работах не задавался.

В серии классических работ по кинетической теории газов Максвелл (1868) ввел аналитический вид зависимости закона отталкивания молекул друг от друга при сближении, а именно $U = kR^{-n}$. Он получил выражение 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. Первый факт может быть получен при любом n ; ранее он был выведен исходя из представления о молекулах как жестких сферах, не взаимодействующих друг с другом. Из второго факта Максвелл вывел заключение, что $n = 4$. При этом Максвелл считал, что зависимость $U = kR^{-n}$ справедлива и на очень малых расстояниях.

Мы теперь знаем, что отталкивательная часть потенциала не описывается зависимостью kR^{-4} . Великий Максвелл впал здесь в логическую ошибку: из того, что некоторая 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 $U(R)$.

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.

В последующих исследованиях использовались различные виды модельных потенциалов. Силы притяжения, действующие между нейтральными атомами и молекулами на больших расстояниях, стали называть ван-дер-ваальсовыми силами. Это связано не с конкретными исследованиями Ван-дер-Ваальсом природы межмолекулярных сил, а с его известным уравнением состояния (1873 г.), учитывающим отклонение реального газа от идеального

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1.1)$$

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.

Помимо феноменологических подходов, основанных на использовании модельных потенциалов различного вида, в конце XIX — начале XX веков появились попытки объяснения физической природы межмолекулярных сил. В ряде работ молекулярные силы связывались с силами тяготения. Однако малая величина гравитационных сил заставила исследователей отказаться от их использования. 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 представил Рейнганум⁷. 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

$$U_{dd} = \frac{R^2 (\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2) - 3 (\mathbf{d}_1 \mathbf{R}) (\mathbf{d}_2 \mathbf{R})}{R^5}. \quad (1.2)$$

Если ввести сферические углы θ_1, θ_2 , характеризующие направления диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 (с осью z вдоль линии, соединяющей центры), то формула (1.2) примет вид

$$U_{dd} = -\frac{d_1 d_2}{R^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2)]. \quad (1.3)$$

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

$$(U_{dd})_{\min} = -\frac{2d_1d_2}{R^3}. \quad (1.4)$$

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.

$$\langle U_{dd} \rangle = 0, \quad (1.5)$$

где угловые скобки означают в данном случае усреднение по ориентациям. Однако вероятность ориентации диполей, отвечающая энергии U , определяется бoльцмановским множителем $e^{-U/kT}$. Учитывая (1.5) и взяв U в виде (1.3), для $U \ll kT$ получаем

$$\langle U_{dd} e^{-U/kT} \rangle \approx \langle U_{dd} \rangle - \frac{1}{kT} \langle U_{dd}^2 \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{d_1^2 d_2^2}{R^6}. \quad (1.6)$$

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 Дебая⁸ по теории диэлектрической проницаемости. Свою теорию Дебай⁸ апробировал на пяти жидкостях, которые случайно оказались полярными (спирты), 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 Дебай⁹ 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 $\mathcal{E}_A(R)$, создаваемого квадрупольным моментом D_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 $U_{AB} = -\vec{\mathcal{E}}_A \mathbf{d}_B = -\frac{1}{2} \alpha_B \mathcal{E}_A^2$. 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:

$$\langle U_{AB} \rangle = -\alpha_A \frac{3}{2} \frac{D_B^2}{R^8} - \alpha_B \frac{3}{2} \frac{D_A^2}{R^8}, \quad (1.7)$$

где величины D_A и D_B определяются компонентами квадрупольных моментов молекул. Взаимодействие, индуцируемое дипольными моментами, было затем рассмотрено в работе Фалькенхагена¹⁰. Силы типа (1.7) получили название *индукционных сил Дебая — Фалькенхагена*.

Дебай, рассмотрев индукционные взаимодействия молекул с большими квадрупольными моментами, не рассмотрел прямого электростатиче-

ского взаимодействия квадрупольных моментов молекул. Это было сделано Кеезом¹¹, который обобщил расчеты Рейнганума, рассмотрев, помимо диполь-дипольного, также диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия. Как и в случае U_{dd} , $\langle U_{qd} \rangle = \langle U_{qq} \rangle = 0$, но бoльцмановский фактор благоприятствует состояниям с притяжением. Ориентационные силы иногда называют силами 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 преобладающий 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.

Объяснение возникновения сил взаимодействия между неполярными молекулами, а также атомами благородных газов, стало возможным лишь после создания квантовой механики. Впервые дисперсионные силы были рассмотрены в работе Уонга¹². Далее последовали основополагающие работы Лондона¹³⁻¹⁶. Последовательная теория межмолекулярных сил, правильно описывающая их поведение как на близких, так и на далеких расстояниях, опирается на квантовомеханическое рассмотрение. Ее изложению посвящены последующие разделы обзора.

2. СОВРЕМЕННЫЕ КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

а) Концепция межмолекулярных потенциалов и классификация типов взаимодействий

Межмолекулярные силы обусловлены электромагнитными взаимодействиями между составляющими молекулы электронами и ядрами. При построении последовательной теории межмолекулярных сил необходимо учитывать квантовый характер движения электронов и ядер. Следовательно, задача сводится к решению уравнения Шрёдингера для системы взаимодействующих молекул и может быть решена только приближенно. Существенное упрощение и наглядность достигаются здесь вследствие возможности разделения электронного и ядерного движений и введения концепции потенциальных кривых. Рассмотрим эту проблему на примере двух взаимодействующих атомов.

Обозначим в лабораторной системе координат через R'_a , R'_b — координаты ядер, через r'_i — координаты электронов. Поскольку энергия взаимодействия является функцией только относительных расстояний между частицами, естественно перейти к системе центра масс. Эта процедура неоднозначна^{17,18}. Удобным набором относительных координат является следующий¹⁹⁻²¹:

$$R = R'_a - R'_b, \quad r_i = r'_i - \frac{M_a R'_a + M_b R'_b}{M_a + M_b}. \quad (2.1)$$

После выделения движения центра масс получаем гамильтониан относительного движения

$$H = H_e + K_R, \quad (2.2)$$

где H_e — гамильтониан в приближении замороженных ядер *):

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \left(\frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{Z_b}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \quad (2.3)$$

r_{ai} — расстояние от i -го электрона до a -го ядра, r_{ij} — расстояние между электронами i, j , Z_a — заряд ядра a . Оператор K_R состоит из оператора кинетической энергии относительного движения ядер и так называемого масс-поляризационного члена

$$K_R = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2(M_a + M_b)} \left(\sum_i \nabla_i \right)^2, \quad (2.4)$$

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 и учитывать их движение в последующих приближениях. Волновая функция электронного движения $\psi_n(r, R)$ в нулевом приближении зависит от расстояния между ядрами R как от параметра (через r мы обозначили совокупность координат всех электронов). Для каждого значения R имеем свое электронное уравнение Шрёдингера

$$H_e \psi_n(r, R) = E_n(R) \psi_n(r, R), \quad (2.5)$$

где энергия n -го состояния $E_n(R)$ зависит от R .

Решение уравнения Шрёдингера для системы с полным гамильтонианом (2.2)

$$H \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (2.6)$$

может быть представлено в виде ряда по полному набору собственных функций $\psi_n(r, R)$ гамильтониана H_e

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \psi_n(r, R). \quad (2.7)$$

Коэффициенты в этом ряду, естественно, зависят от R . Подставляя (2.7) в (2.6), умножая на $\psi_m^*(r, R)$ и интегрируя по координатам электронов, приходим к следующей системе уравнений:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_m(R) = \sum_n A_{mn}(R) \chi_n(R), \quad m = 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

$$A_{mn}(R) = \int \psi_m^*(r, R) \left[\frac{1}{\mu} \nabla_R \psi_n(r, R) \nabla_R - K_R \psi_n(r, R) \right] dv_r. \quad (2.9)$$

Система уравнений (2.8) является точной. Приближение Борна — Оппенгеймера²² (см. также²³⁻²⁵) отвечает расцеплению системы уравнений (2.8) при приравнивании нулю правых частей

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_m(R) = 0. \quad (2.10)$$

В этом приближении энергия движения электронов $E_m(R)$ является потенциальной энергией для движения ядер.

*) Здесь и ниже употребляем атомные единицы $\hbar = e = m = 1$.

Разделение электронного и ядерного движений может быть также произведено, если пренебречь в правых частях (2.8) только недиагональными членами $A_{mn}(R)$, сохранив диагональные члены²⁶. Уравнение (2.10) заменится на

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) - E \right] \chi_m(R) = 0, \quad (2.11)$$

где потенциальная энергия $V_m(R)$ равна

$$V_m(R) = E_m(R) - A_{mm}(R). \quad (2.12)$$

Диагональный элемент $A_{mm}(R)$ может быть интерпретирован как поправка к потенциальной энергии, возникающая вследствие связи между электронным и ядерным движениями. Хотя любой приближенный подход, позволяющий отделить ядерное движение от электронного, можно назвать адиабатическим приближением, этот термин закрепился сейчас именно за приближением (2.11) — (2.12). Иногда его называют также приближением Борна^{*)}.

Точность адиабатического приближения, так же как и приближения Борна — Оппенгеймера, очень высока. Согласно прецизионным расчетам Колоса и Вольневича²⁹⁻³⁰ для основного состояния молекулы H_2 , эта точность в положении равновесия может быть оценена в $\sim 10^{-2}\%$. Анализ точности адиабатического приближения и различного рода поправок к нему содержится в работах³¹⁻³³.

Итак, движение ядер молекул можно рассматривать происходящим в адиабатическом потенциале $V_m(R)$, называемом потенциалом межмолекулярного взаимодействия или, для краткости, межмолекулярным потенциалом. Знания этого потенциала достаточно для исследования поведения системы взаимодействующих молекул.

На рис. 2 изображен типичный вид межмолекулярного потенциала, усредненного по ориентациям молекул, в зависимости от расстояния между центрами тяжести молекул. На рис. 2 выделены 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 можно пренебречь, а межмолекулярные силы имеют характер притяжения. Здесь можно выделить область сверхдалеких расстояний, на которых надо учитывать запаздывающие взаимодействия.

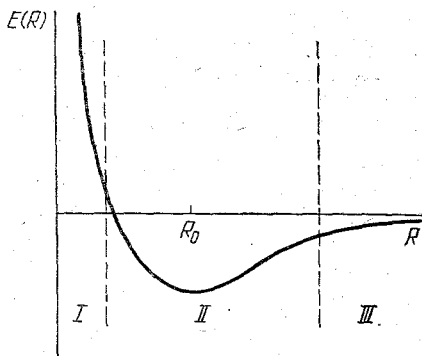


Рис. 2. Типичный вид межмолекулярного потенциала.

I — близкие расстояния, *II* — промежуточные расстояния, *III* — далекие расстояния. R_0 — точка ван-дер-ваальсова минимума.

*) Отметим, что проведенное выше разделение электронного и ядерного движений справедливо только в случае невырожденных электронных состояний системы. В случае вырожденных электронных состояний электронное и ядерное движения не разделяются, поскольку члены $A_{nm}(R)$ в (2.8) не могут быть отброшены. Энергию $E_m(R)$ нельзя более интерпретировать как потенциальную функцию для движения ядер. Состояния системы, называемые электронно-колебательными (или вибронными), получаются из решения системы уравнений, аналогичных (2.8), порядок которой равен кратности вырождения электронного уровня; подробнее см. ^{27, 28}.

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 Рэлея — Шрёдингера. Первый порядок теории возмущений дает энергию непосредственного *электростатического взаимодействия молекул*. Последующие порядки теории возмущений дают *поляризационную энергию*, являющуюся следствием поляризации одной молекулой электронного облака другой молекулы. Во II порядке теории возмущений эта энергия подразделяется на *индукционную* и *дисперсионную* (более подробная их характеристика будет дана ниже). В более высоких порядках такое деление уже не может быть проведено. Магнитные взаимодействия, в связи с их малой величиной, проявляются в тех системах, где электростатические взаимодействия более быстро спадают с расстоянием (неполярные молекулы со спином, не равным нулю).

На расстояниях R таких, что время распространения взаимодействий R/c становится одного порядка с временем электронных переходов $\sim \hbar/I$ (I — потенциал ионизации), т. е. при $R \sim \hbar c/I$, необходимо учитывать запаздывание взаимодействия. Обычно этот эффект начинает проявляться уже при $R \gtrsim 400 a_0$. В этой области расстояний применяется полевая теория возмущений, когда наряду с состояниями взаимодействующих молекул необходимо учитывать состояния электромагнитного поля.

При $R \lesssim 15 a_0$ необходимо принимать во внимание эффект обмена электронов. Члены в энергии первого порядка теории возмущений, появляющиеся вследствие антисимметризации полной волновой функции системы взаимодействующих молекул, называют *обменной энергией*. Поправки на обмен в высших приближениях теории возмущений принято называть *обменно-поляризационной энергией*. Помимо обменных взаимодействий, в области промежуточных расстояний появляются также *взаимодействия, связанные с переносом заряда* от одной молекулы к другой.

При дальнейшем сближении, на расстояниях $R \lesssim 4a_0$, молекулы теряют свою индивидуальность; взаимодействующая система должна рассматриваться как единая квазимолекула.

Таблица I

Классификация типов взаимодействий²

Ближние расстояния	Промежуточные расстояния	Далекie расстояния	Сверхдалекie расстояния
Взаимодействия в квазимолекуле: 1. Кулоновские 2. Обменные	1. Электростатические 2. Обменные 3. Обменно-поляризационные 4. Перенос заряда	1. Электростатические мультиполь-мультипольные 2. Поляризационные: а) индукционные б) дисперсионные 3. Резонансные 4. Релятивистские магнитные	1. Электромагнитные запаздывающие 2. Спиновые магнитные

В табл. I приведена классификация различных типов взаимодействий. Спиновые магнитные взаимодействия помещены только в последнем столбце, так как на остальных расстояниях их относительный вклад пренебрежимо мал; см., однако, раздел е).

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, и истинные 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 обладает, как мы это увидим ниже, вполне конкретным физическим смыслом. Последнее позволяет связать его с определенными физическими характеристиками молекул (поляризуемостью, дипольным и квадрупольным моментами и т. д.). Это дает возможность проводить качественную оценку величины межмолекулярного взаимодействия для различных классов молекул, не прибегая к сложному количественному расчету.

Рассмотрим различные типы межмолекулярных взаимодействий подробнее.

б) Прямое электростатическое взаимодействие

Энергия электростатического взаимодействия в первом порядке теории возмущений определяется как среднее от оператора электростатического взаимодействия по квантовомеханическому распределению зарядов молекул.

Гамильтониан системы двух взаимодействующих молекул после выделения движения центра масс (см. (2.2)) всегда может быть представлен в виде суммы гамильтонианов изолированных молекул $H_0 = H_A + H_B$ и энергии их электростатического взаимодействия U :

$$H_e = H_0 + U, \quad (2.13)$$

$$U = - \sum_a \sum_{j=1}^{n_B} \frac{Z_a}{r_{aj}} - \sum_b \sum_{i=1}^{n_A} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (2.14)$$

где индексы a, b нумеруют ядра, индексы i, j — электроны молекул A и B соответственно.

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

$$H_0 \psi_n^A \psi_m^B = (\varepsilon_n^A + \varepsilon_m^B) \psi_n^A \psi_m^B = E_{nm}^{(0)} \psi_n^A \psi_m^B, \quad (2.15)$$

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

Энергия прямого электростатического взаимодействия определяется первым приближением теории возмущений и равна

$$E_{el}^{(1)} = \langle \psi_n^A \psi_m^B | U | \psi_n^A \psi_m^B \rangle. \quad (2.16)$$

На больших расстояниях между молекулами 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. 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, характеризующейся радиус-вектором \mathbf{R} :

$$\varphi = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \frac{\sum_i e_i}{R} + \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{R}}{R^3} + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} \left(\frac{X_\alpha X_\beta}{R^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3} \right) + \dots, \quad (2.17)$$

$$\mathbf{d} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i, \quad D_{\alpha\beta} = \sum_i e_i (3x_{i\alpha} x_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta}), \dots, \quad (2.18)$$

где сумма по i есть сумма по всем зарядам системы, $x_{i\alpha}$, X_α — декартовы координаты радиус-векторов \mathbf{r}_i , \mathbf{R} ; \mathbf{d} — вектор дипольного момента системы, $D_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора квадрупольного момента системы зарядов. В общем виде мультипольные моменты в сферической системе координат выражаются через неприводимые тензорные операторы^{34,35}.

В случае электрически нейтральных систем разложение (2.17) начинается с члена, соответствующего первому не равному нулю 2^l -польному моменту. Отметим, что только первый отличный от нуля момент не зависит от выбора начала координат³⁶. Значения l для основного состояния молекул, принадлежащих к различным точечным группам симметрии, приведены в табл. II.

Таблица II

Значения l для первого не равного нулю 2^l -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

Для того чтобы молекула в основном состоянии не обладала дипольным моментом, достаточно, чтобы она имела либо 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 которых является квадрупольный. Потенциал поля, создаваемого такими молекулами, пропорционален $1/R^3$. Для основного состояния молекул с кубической симметрией первым не равным нулю моментом является октупольный (молекулы CH_4 , SF_6 и т. п.), потенциал $\sim 1/R^4$. Наконец, для систем со сферической симметрией (атомы в s -состоянии) все мультипольные моменты равны нулю. Наиболее полные таблицы дипольных моментов для различных классов молекулярных соединений приведены в³⁷. В табл. III приведены средние значения квадрупольных моментов для ряда молекул согласно³⁸.

Таблица III

Значения квадрупольных моментов неполярных молекул (в ат.ед.)

Молекула	H_2	N_2	O_2	CO	NO	CO_2	N_2O	C_2H_4
Квадрупольный момент	0,6	1,6	1,0	2,1	2,0	4,1	4,2	3,2

Энергию электростатического взаимодействия двух молекул можно рассматривать как потенциальную энергию системы зарядов одной молекулы во внешнем поле, создаваемом второй молекулой,

$$U = \sum_i e_i \varphi(\mathbf{r}_i). \quad (2.19)$$

Если молекулы находятся далеко друг от друга, то потенциал поля $\varphi(\mathbf{r}_i)$ слабо меняется в области пространства, занятого первой молекулой. Взяв потенциал в некоторой точке 0 этого пространства, удобно разложить (2.19) в ряд по степеням \mathbf{r}_i . Члены этого ряда будут характеризоваться мультипольными моментами первой молекулы, а именно:

$$U = \left(\sum_i e_i \right) \varphi_0 + \mathbf{d}(\text{grad } \varphi)_0 + \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} D_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_0 + \dots \quad (2.20)$$

Далее надо в разложение (2.20) подставить вместо потенциала φ его мультипольное разложение (2.17). Тогда первый член в (2.20) даст монополь-мультипольные взаимодействия, второй — диполь-мультипольные и т. д. Анализ количества независимых констант в разложении (2.20) для всех типов точечной симметрии, осуществляющихся в случае молекул, проведен Бакингом³⁶.

Для электрически нейтральных полярных молекул первым членом в энергии взаимодействия будет диполь-дипольный с зависимостью от расстояния между молекулами $\sim 1/R^3$. Выражение для него приводилось выше, (1.2) — (1.3). В первом приближении теории возмущений учет квантовой природы объектов сводится только к учету пространственного распределения зарядов. Для нахождения энергии диполь-дипольного взаимодействия выражение (1.2) необходимо подставить в качестве оператора в матричный элемент (2.16)

$$E_{dd}^{(1)} = \frac{(\mathbf{d}_{nn}^A \mathbf{d}_{mm}^B)}{R^3} - \frac{3(\mathbf{d}_{nn}^A \mathbf{R})(\mathbf{d}_{mm}^B \mathbf{R})}{R^5}, \quad (2.21)$$

где

$$\mathbf{d}_{nn}^A = \langle \psi_n^A | \mathbf{d} | \psi_n^A \rangle. \quad (2.22)$$

Согласно табл. II, за исключением молекул с точечной симметрией C_n и C_{nv} , среднее значение дипольного момента в основном состоянии равно нулю. В возбужденных состояниях таких молекул средний дипольный момент может уже не равняться нулю. Состояния, в которых среднее значение дипольного момента не равно нулю, находятся путем разложения на неприводимые части симметрического произведения соответствующего неприводимого представления самого на себя; см. ³⁹⁻⁴¹.

Электростатическое взаимодействие гомоядерных двухатомных молекул определяется квадруполь-квадрупольным членом $\sim 1/R^5$, взаимодействие молекул метана — октуполь-октупольным членом $\sim 1/R^7$. Зависимость энергии мультиполь-мультипольных взаимодействий от расстояния приведена в табл. IV.

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. Следует также подчеркнуть, что мультипольный

Таблица IV

Зависимость различных 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	$1/R^5$	$1/R^6$	$1/R^7$	$1/R^8$	$1/R^9$

ряд является лишь асимптотически сходящимся к истинной энергии взаимодействия. Последнее означает точную сходимость лишь 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 рассмотрен ниже в разделе а) гл. 3.

Величина мультиполь-мультипольных взаимодействий зависит от взаимной ориентации молекул. Если все взаимные ориентации молекул считать равновероятными, усреднение по ним энергии взаимодействия дает нуль,

$$\langle U_{ad} \rangle = \langle U_{qq} \rangle = \dots = 0. \quad (2.23)$$

Однако зависимость энергии взаимодействия от ориентации приводит к тому, что более вероятными оказываются ориентации, соответствующие меньшей энергии. В результате среднее значение ориентационных сил, найденное с учетом бoльцмановского распределения, оказывается отличным от нуля. Выражение для $\langle U_{ade^{-U_{dd}/kT}} \rangle$ при $U_{ad} \ll kT$ совпадает с классическим, полученным Рейнганумом; см. (1.6).

в) 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 равно ³⁹

$$E_{\text{pol}}^{(2)} = - \sum_{m,n} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | U | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(\epsilon_n^A - \epsilon_0^A) + (\epsilon_m^B - \epsilon_0^B)} = E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)}. \quad (2.24)$$

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

1) Индукционные взаимодействия:

$$E_{\text{ind}}^{(2)} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi_0^A \psi_m^B | U | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{\epsilon_m^B - \epsilon_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_0^B | U | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{\epsilon_n^A - \epsilon_0^A}. \quad (2.25)$$

Первый член отвечает электростатическому взаимодействию зарядов молекулы A с распределением электронной плотности, характеризуемым

функцией электронной плотности

$$\rho_{00}^A(i) = n_A \int |\psi_0^A(1 \dots i \dots n_A)|^2 dv^{(i)}, \quad (2.26)$$

с распределением зарядов молекулы B , характеризующим функцией переходной электронной плотности

$$\rho_{m0}^B(j) = n_B \int \psi_m^B(1 \dots j \dots n_B)^* \psi_0^B(1 \dots j \dots n_B) dv^{(j)}. \quad (2.27)$$

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 электронным распределением молекулы A .

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 U 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. IV. Так, для взаимодействия иона с нейтральной молекулой определяющим будет член $\sim 1/R^4$, для взаимодействия полярной молекулы с произвольной нейтральной молекулой определяющий член $\sim 1/R^6$, взаимодействие квадрупольного момента одной молекулы с индуцированным диполем второй $\sim 1/R^8$ и т. д.

Энергия индукционного взаимодействия двух полярных молекул в диполь-дипольном приближении находится при подстановке выражения (1.2) в (2.25) и последующем усреднении по ориентациям диполей:

$$E_{\text{ind}}^{(2)}(d-d) = -\frac{2}{3R^6} (d_{00}^A)^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|\mathbf{d}_{m0}^B|^2}{\varepsilon_m^B - \varepsilon_0^B} - \frac{2}{3R^6} (d_{00}^B)^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\mathbf{d}_{n0}^A|^2}{\varepsilon_n^A - \varepsilon_0^A}. \quad (2.28)$$

Входящая в (2.28) сумма легко может быть выражена через экспериментально измеряемую величину — среднюю статическую поляризуемость молекулы

$$\alpha(0) \equiv \alpha_0 = \frac{2}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{|\mathbf{d}_{n0}|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_0}. \quad (2.29)$$

В результате получаем выражение, совпадающее с классическим индукционным взаимодействием двух диполей:

$$E_{\text{ind}}^{(2)}(d-d) = -\frac{1}{R^6} [(d_{00}^A)^2 \alpha_0^B + (d_{00}^B)^2 \alpha_0^A]. \quad (2.30)$$

Индукционные силы очень важны в ион-молекулярных системах. 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.

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

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = - \sum_{m, n \neq 0} \frac{|\langle \psi_n^A \psi_m^B | U | \psi_0^A \psi_0^B \rangle|^2}{(\epsilon_n^A - \epsilon_0^A) + (\epsilon_m^B - \epsilon_0^B)}. \quad (2.31)$$

Входящий в (2.31) матричный элемент $U_{nm,00}$ отвечает электростатическому взаимодействию двух взаимно индуцированных электронных распределений

$$U_{nm,00} = \int \rho_{n0}^A(i) \rho_{m0}^B(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_i dv_j. \quad (2.32)$$

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 начинается с члена $\sim 1/R^6$. Его принято записывать в виде

$$E_{\text{disp}}^{(2)} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots \quad (2.33)$$

Первый член отвечает диполь-дипольному взаимодействию, второй — диполь-квадрольному, в третий вносят вклад как диполь-октупольные, так и квадруполь-квадрупольные взаимодействия. Оба эти вклада при расчете члена $\sim 1/R^{10}$ необходимо учитывать. Это подтверждается данными предизийонного расчета, проведенного Колосом⁴² для двух атомов H (табл. V). Поскольку атомы H в основном состоянии не обладают электри-

Таблица V

Значения дисперсионной энергии и коэффициентов C_n для двух атомов H в 1s-состоянии по Колосу⁴² (C_n — в а.е., энергия — в см⁻¹)

R, ед. a_0 :	C_6 , дип.-дип.	C_8 , дип.-квадруп.	C_{10} дип.-октуп. квадр.-квадр.	
	6,499	124,4	2150,6	1135,2
	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	

ческими мультипольными моментами, энергия их взаимодействия в основном является дисперсионной (см., однако, раздел е)).

Как уже упоминалось в разделе б), 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 абсолютной величине. Тем не менее это не означает, что мультипольный ряд

бесполезен. При достаточно больших R сумма нескольких первых членов ряда аппроксимирует энергию с хорошей точностью. Как следует из табл. V, при $R \geq 10a_0$ энергия дисперсионного взаимодействия с точностью $\sim 20\%$ может быть оценена по первому члену C_6/R^6 . Этим объясняется большое количество исследований, посвященных разработке методов расчета коэффициентов C_6 и C_8 ⁴³⁻⁴⁵, см. также ⁵⁵. Для сферически-симметричных систем, либо для произвольных систем после проведения усреднения по ориентациям точное выражение для C_6 равно *)

$$C_6 = \frac{2}{3} \sum_{n, m \neq 0} \frac{|d_{n0}^A|^2 |d_{m0}^B|^2}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}. \quad (2.34)$$

Оно может быть легко выражено через силы осцилляторов переходов f_{n0} в изолированных молекулах

$$f_{n0}^A = \frac{2}{3} \omega_{n0}^A |d_{n0}^A|^2, \quad (2.35)$$

а именно:

$$C_6 = \frac{3}{2} \sum_{n, m \neq 0} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B}{\omega_{n0}^A \omega_{m0}^B (\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B)}. \quad (2.36)$$

Расчет по формуле (2.36) требует знания сил осцилляторов для всех переходов как в дискретный, так и в непрерывный спектр. Поэтому непосредственное использование формулы (2.36) в практических расчетах затруднительно. Однако формула (2.36) удобна для получения приближенных выражений. Наиболее известной является формула Лондона, широко применяемая для качественных оценок. Для ее получения выразим среднюю статическую поляризуемость α_0 (2.29) через силы осцилляторов (2.35):

$$\alpha_0 = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2}. \quad (2.37)$$

Для многих молекул можно выделить узкий интервал частот, силы осцилляторов внутри которого значительно превышают значения для других частот. В этом случае суммы в (2.37), как и в (2.36), могут быть аппроксимированы одним членом, что приводит к известной формуле Лондона для C_6 :

$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_0^A \alpha_0^B \frac{\omega_{K0}^A \omega_{I0}^B}{\omega_{K0}^A + \omega_{I0}^B}. \quad (2.38)$$

Частоты ω_{K0}^A и ω_{I0}^B могут рассматриваться как эмпирические параметры. Для определенности вместо них берут обычно первые потенциалы ионизации и записывают формулу Лондона в виде

$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_0^A \alpha_0^B \frac{I_1^A I_1^B}{I_1^A + I_1^B}. \quad (2.39)$$

Формула (2.39) позволяет легко проводить качественные оценки величины параметра C_6 . Получаемые при этом значения обычно являются нижней границей для C_6 . Однако для двух атомов H точное значение дисперсионной

*) В атомной системе единиц частота перехода $\omega_{n0} = \varepsilon_n - \varepsilon_0$.

энергии получится, если вместо I_1 взять $\sim 5I_1/6$. В табл. VI приведены рекомендуемые значения постоянных C_6 и C_8 для благородных газов. Для сравнения в последнем столбце таблицы приведены значения C_6 , получаемые по формуле Лондона (2.39).

Таблица VI

Рекомендуемые значения постоянных C_6 и C_8 для атомов инертных газов (а.е.)

Система	C_6 ⁵²	C_8 ⁵²	I_1 , эв	α_0 , а ₀ ³	C_6 по формуле (2.39)
He—He	1,4614	14,2	24,580	1,3838	1,30
Ne—Ne	6,88	73,9	21,559	2,668	4,23
Ar—Ar	66,9	1176	15,755	11,09	53,25
Kr—Kr	135,1	2581	13,996	16,72	108
Xe—Xe	281,15	7033	12,127	27,34	250

С помощью интегрального тождества Казимира — Польдера ⁵⁶ точная формула для C_6 (2.36) преобразуется в интеграл от динамических полярizуемостей, зависящих от мнимого аргумента ^{44,56},

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega, \quad (2.40)$$

где

$$\alpha(z) = \int_{i0}^{\infty} \frac{df(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - z^2} \quad (2.41)$$

является обобщением на комплексную плоскость известного выражения для динамической полярizуемости Крамерса — Гайзенберга

$$\alpha(\omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}. \quad (2.42)$$

В последние годы на основе формулы (2.40) были проведены достаточно точные расчеты C_6 для ряда атомов и простых молекул ^{51,52}. Несбету ⁵³ на основе чебышевских оценок интеграла динамической полярizуемости удалось получить значение C_6 для He—He. Метод нахождения экстремальных значений интеграла (2.40), основанный на использовании известной в теории моментов теоремы Маркова — Крейна ⁵⁷, был развит Тулубом ⁵⁴.

Для полярных молекул поляризационные силы имеют как дисперсионную, так и индукционную составляющие. Их отношение легко оценить, воспользовавшись формулами (2.30) и (2.39). Для одинаковых молекул имеем ⁵⁸

$$\frac{E_{\text{disp}}}{E_{\text{ind}}} = \frac{3}{8} I \frac{\alpha}{d^2}. \quad (2.43)$$

г) Резонансное взаимодействие

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 D находится первоначально в возбужденном состоянии, а молекула A — в основном. Состояние такой системы при отсутствии взаимодействия описывается волновой функцией $\psi_n^D \psi_0^A$. По условию резо-

нанса такой же энергии отвечает состояние, описываемое волновой функцией $\psi_0^D \psi_n^A$. Следовательно, имеет место вырождение. В первом приближении теории возмущений имеем энергетическую матрицу второго порядка. Она диагонализуется при составлении из исходных функций нулевого порядка симметричной и антисимметричной линейных комбинаций

$$\psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n^D \psi_0^A \pm \psi_0^D \psi_n^A). \quad (2.44)$$

Энергия взаимодействия в первом приближении теории возмущений равна

$$E_{g,u}^{(1)} = \langle \psi_{g,u} | U | \psi_{g,u} \rangle = \langle \psi_n^D \psi_0^A | U | \psi_n^D \psi_0^A \rangle \pm \langle \psi_0^D \psi_n^A | U | \psi_n^D \psi_0^A \rangle. \quad (2.45)$$

Первый член в (2.45) представляет рассмотренную выше в разделе б) энергию электростатического взаимодействия молекулы D , находящейся в n -м возбужденном состоянии, с молекулой A , находящейся в основном состоянии. Второй член представляет взаимодействие переходных электронных плотностей молекул A и D :

$$U_{0n, n0} = \int \rho_{0n}^D(i) \rho_{n0}^A(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_i dv_j, \quad (2.46)$$

и обусловлен переходом возбуждения с молекулы D на молекулу A . 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 не исчезающим членом этого ряда будет диполь-дипольный. В результате получаем, что в случае даже неполярных молекул имеет место резонансное диполь-дипольное взаимодействие, убывающее с расстоянием $\sim 1/R^3$. Это резонансное взаимодействие более дальнотящее, чем поляризационное, убывающее как $1/R^6$, и в зависимости от четности стационарного состояния энергия (2.45) может быть как положительной, так и отрицательной. Вклад резонансных взаимодействий может быть существенным и во втором порядке теории возмущений, см. ⁵⁹. Взаимодействие молекулы в возбужденном электронном состоянии с молекулой, находящейся в основном состоянии, приводит к образованию так называемых эксимеров и проявляется в сдвиге частот поглощения и люминесценции.

Из вида функций (2.44), описывающих состояния взаимодействующей системы, следует, что возбуждение с равной вероятностью относится как к молекуле D , так и к A . Если допустить, что в момент t возбуждена только одна молекула, то подобное состояние будет нестационарным, и в результате резонансного взаимодействия молекулы будут обмениваться возбуждением с частотой, пропорциональной резонансному интегралу (2.46). Подобного же рода перенос возбуждения вследствие резонансного взаимодействия обуславливает миграцию энергии в кристаллах ⁶⁰, ⁶¹ и вдоль полимерной цепочки ⁶² при локализованном возбуждении одного из фрагментов.

Резонансное взаимодействие является причиной возникновения делокализованных экситонных состояний в молекулярных кристаллах ⁶⁰, ⁶³. 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} ⁶³.

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 явлений 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 Форстера ⁶⁴, Декстера ⁶⁵ и Галанина ⁶⁶.

д) Учет запаздывания при далекодействующих взаимодействиях. Взаимодействие между макроскопическими телами

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 сравнимым 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. Потенциальная кривая имеет минимум, обеспечивающий стабильность коллоидного раствора. Уменьшение толщины двойного слоя приводит к превалированию сил притяжения, частички будут склеиваться и выпадать в осадок (гелеобразование). Экспериментальные исследования ⁶⁷ показали, что для объяснения наблюдающегося минимума надо потребовать ослабления на расстояниях $R > 400 a_0$ величины дисперсионного взаимодействия по сравнению с величиной, даваемой формулой Лондона. Овербек ⁶⁷ предположил, что ослабление взаимодействия обусловлено запаздыванием в связи с конечным временем распространения взаимодействия.

Впервые диполь-дипольное дисперсионное взаимодействие с учетом запаздывания было вычислено Казимиром и Польдером ⁶⁸. Расчет включал четыре порядка теории возмущений по взаимодействию молекулы с электромагнитным полем *). Полученное выражение имеет следующий вид:

$$E_{\text{retard}}(d-d) = -\frac{4}{\pi} \sum_{n,m} |d_{n0}^A|^2 |d_{m0}^B|^2 \omega_{n0}^A \omega_{m0}^B \times \\ \times \int_0^\infty \frac{du u^4 e^{-2uR}}{R^2 (\omega_{n0}^A + u^2) (\omega_{m0}^B + u^2)} \left(1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4} \right). \quad (2.48)$$

*) Более наглядные выводы формулы Казимира — Польдера были даны в дальнейшем в работах ^{69, 70}; с помощью методов квантовой теории поля формула Казимира — Польдера получена Дзялошинским ⁷¹; см. также обзор Пауэра ^{72, 73}.

Оно может быть вычислено в замкнутой форме через интегральные синусы и косинусы; см. формулу (33) в ⁷². При R , много большем приведенной средней длины волны возбуждения $\bar{\lambda} = \frac{\lambda}{2\pi}$, получаем асимптотическую формулу Казимира — Польдера

$$E_{\text{retard as}}(d-d) = -\frac{23}{4\pi} \frac{1}{\alpha R^7} \alpha_0^A \alpha_0^B, \quad R \gg \bar{\lambda} = \frac{\hbar c}{\Delta E}, \quad (2.49)$$

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 $R > \bar{\lambda}$ вклады от поперечных фотонов приводят к занулению члена $\sim R^{-6}$. Величина $\bar{\lambda}$ в атомной системе единиц находится по формуле $\bar{\lambda} = (\Delta E \alpha)^{-1}$. Для He $\Delta E = 1,14$ а. е. и $\bar{\lambda} = 120a_0$, для лаймановых переходов в H $\bar{\lambda} \sim 245a_0$, 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, чем мгновенного.

Потенциал Казимира — Польдера является первым членом асимптотического разложения по $\bar{\lambda}$. Для He — He первые члены асимптотического ряда вычислены в ^{74, 75}:

$$E_{\text{retard as}}^{\text{He-He}} = -3,48\alpha^{-1}R^{-7} + 21,51\alpha^{-3}R^{-9} - 395,36\alpha^{-5}R^{-11} + \dots$$

Силы притяжения, аналогичные ван-дер-ваальсовым силам между молекулами, возникают и при сближении макроскопических тел. Общая теория взаимодействия макроскопических тел была развита Е. М. Лифшицем ⁷⁶. В ее основе лежит представление о том, 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 $\epsilon''(\omega)$. Развита 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. Теория Е. М. Лифшица была обобщена с помощью методов квантовой теории поля на произвольную неоднородную среду И. Е. Дзялошинским и Л. П. Питаевским ⁷⁷; подробное изложение см. в обзоре ⁷⁸. Относительно простой способ вывода формулы Лифшица для энергии взаимодействия двух пластинок приведен в работе ⁸⁴.

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 (2.39), а для $R \gg \hbar c/\Delta E$ — формула Казимира — Польдера (2.49).

Таким образом, из макроскопического рассмотрения следует формула для «микроскопических» сил. Это указывает на то, что макроскопическое взаимодействие определяется дисперсионными силами Лондона (Казимира — Польдера). Хотя взаимодействие между составляющими макроскопическое тело молекулами убывает с расстоянием как R^{-6} (R^{-7}), взаимодействие между самими телами спадает с расстоянием более медленно. Приходящаяся на единицу поверхности энергия взаимодействия между двумя плоскими пластинами, разделенными щелью l , получается интегрированием по всем взаимодействующим парам и равна ⁷⁶

$$\bar{E} = - \frac{C_6 \pi n_1 n_2}{12 l^2}, \quad (2.50)$$

если каждая пара взаимодействует по закону $-C_6/R^6$; n_i — концентрация молекул в i -й пластине. При законе взаимодействия $\sim 1/R^7$ энергия притяжения между пластинами убывает как l^{-3} .

Прямые экспериментальные измерения как величины силы взаимодействия между макроскопическими телами, так и их зависимости от расстояния показали полное согласие с теоретическими предсказаниями ^{79, 80}. Наибольшие трудности в этих экспериментах представляет получение чистых и гладких поверхностей с выступами, не превышающими 10^{-5} — 10^{-7} см, а также точное измерение расстояния. Последнее достигается применением многолучевых интерферометров ⁸¹. В наиболее прецизионных экспериментах измеряется величина взаимодействия при расстояниях между поверхностями тел до $20a_0$ ⁸⁰.

е) Магнитные взаимодействия

В предыдущем разделе 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 при $R < \lambda$ может быть заменен с точностью до членов порядка α^2 (α — постоянная тонкой структуры) гамильтонианом Брейта — Паули

$$\mathcal{H} = H_e + \alpha^2 H_{\text{rel}}. \quad (2.51)$$

H_e — нерелятивистский гамильтониан (2.13), $\alpha^2 H_{\text{rel}}$ учитывает взаимодействие магнитных моментов системы ^{82, 83, 21}.

Мит и Гиршфельдер ⁷⁵ 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 энергии первого порядка исчезают, остается только дисперсионная энергия. В результате с точностью до α^2 для $R < \lambda$

$$\mathcal{E} = - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \dots + \alpha^2 \left(\frac{W_4}{R^4} + \frac{W_6}{R^6} + \dots \right). \quad (2.52)$$

Основную релятивистскую поправку к энергии Лондона дает член $\alpha^2 W_4/R^4$, в котором коэффициент W_4 , так же как и C_6 (см. формулу (2.36)), выражается через силы осцилляторов и частоты переходов

$$W_4 = \frac{1}{2} \sum_{n, m \neq 0} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}. \quad (2.53)$$

Численные оценки для взаимодействия атомов благородных газов ^{74, 75} 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 взаимодействия He — He. Согласно ⁷⁴ (см. также ^{85, 49}) для He — He $W_4/C_6 \approx 0,45$. В результате получаем, что при $R \approx 100 a_0$ релятивистское отталкивание примерно на одну четверть компенсирует дисперсионное притяжение. При этом следует иметь в виду, что выражение (2.52) справедливо при отсутствии запаздывания, т. е. при $R < \lambda$ (для He — He $\lambda \sim 120 a_0$). 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 ⁷⁵, приближение Брейта — Паули (2.52) 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 ⁸⁶. Качественно это следует из того, что в этом случае $\lambda = \hbar c/\Delta E \sim \infty$. Для молекул, обладающих дипольными электрическим и магнитным моментами,

$$\mathcal{E} = \frac{C_3}{R^3} + \frac{\alpha^2 W_3}{R^3} + \dots \quad (2.54)$$

Мит ⁸⁷ вычислил энергию взаимодействия двух атомов H в основных состояниях ($L_a = L_b = 0$) для различных спиновых состояний системы

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}(^1\Sigma_0) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} + \dots, \\ \mathcal{E}(^3\Sigma_0) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} + \frac{\alpha^2}{R^3} + \dots, \\ \mathcal{E}(^3\Sigma_1) = \mathcal{E}(^3\Sigma_{-1}) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} - \frac{\alpha^2}{2R^3} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (2.55)$$

Магнитные спин-спиновые взаимодействия появляются лишь для триплетных состояний. Суммарная релятивистская энергия для термина $^3\Sigma_0$ составляет 10 % от лондоновской уже на расстоянии $R \sim 22 a_0$, для термов $^3\Sigma_{\pm 1}$ — на $R \sim 30 a_0$. Спин-спиновые взаимодействия становятся доминирующими при $R > 100 a_0$. 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, является член $\alpha^2 W_3/R^3$.

Согласно оценкам Чанга ⁸⁸ вклад релятивистских взаимодействий в терм O_2^+ молекулы O_2 составляет для различных состояний этого термина $\sim 10 - 20\%$ от квадруполь-квадрупольного взаимодействия при $R = 30 a_0$ и $35 - 60\%$ при $R = 50 a_0$. Весьма важен учет релятивистских взаимодействий при рассмотрении взаимодействия электронно-возбужденных молекул и атомов, в частности, в резонансных взаимодействиях ^{21, 86-87, 89-94}.

Влияние спиновых взаимодействий на молекулярные термы было подробно исследовано в работе ⁹⁵ (см. также ²¹) 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

$$\mathcal{H} = E_{\text{Coul}} - \left(\frac{1}{2} + 2S_1 S_2 \right) E_{\text{exch}} + (S_1 S_2 - 3S_{z1} S_{z2}) \frac{\alpha^2}{R^3} + A(S_1 I_a + S_2 I_b), \quad (2.56)$$

где $A = 0,047 \text{ см}^{-1}$ — 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 (2.56). При $R = 12a_0$ $E_{\text{exch}} = A/12$, синглет-триплетное расщепление становится меньше сверхтонкого расщепления. Таким образом, при $R \geq 12a_0$ мы уже не имеем права классифицировать термы H_2 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 D_2 получены в работе⁹⁶. Учет сверхтонкого взаимодействия важен в процессах рассеяния со спиновым обменом. Он 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.

ж) Обменные взаимодействия

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

$$\Psi_0 = N_{AB} \sum_Q (-1)^q Q \psi_0^A \psi_0^B, \quad (2.57)$$

где Q — перестановка обмена электронов между молекулами, q — четность перестановки, N_{AB} — нормирующий множитель. Среднее значение энергии взаимодействия с функцией (2.57), нормированной для каждого R , отвечающее первому порядку теории возмущений, может быть записано в следующем виде:

$$E^{(1)} = N_{AB}^2 N_Q (\langle \psi_0^A \psi_0^B | U | \psi_0^A \psi_0^B \rangle + \langle \psi_0^A \psi_0^B | U | \sum_{Q \neq I} (-1)^q Q \psi_0^A \psi_0^B \rangle), \quad (2.58)$$

где первый член представляет определенную выше электростатическую энергию (2.16), второй член определяет обменную энергию $E_{\text{exch}}^{(1)}$; для ее нахождения надо еще учесть интегралы перекрытия, входящие в нормировочный множитель. $N_Q = (N_A + N_B)! / (N_A! N_B!)$ — число перестановок Q между молекулами, включая единичную. Подчеркнем, что сумма по Q включает все возможные перестановки обмена электронов между молекулами, а не только единичные транспозиции пар. С увеличением расстояния между молекулами обменная энергия экспоненциально стремится к нулю.

В случае учета обмена электронов стандартная теория возмущений в форме Рэлея — Шрёдингера не может быть применена, так как функции нулевого приближения (2.57) не являются собственными функциями гамильтониана нулевого приближения $H_0 = H_A + H_B$. Начиная с первой работы Айзенштатца — Лондона¹³, было построено много различных вариантов теории⁹⁷⁻¹¹⁹; их обсуждение проведено нами ниже в разделе б) гл. 3. Здесь только отметим, что во втором и более высоких порядках теории возмущений обменный и поляризационный вклады в энергию не могут быть разделены и образуют единую обменно-поляризационную энергию. Неучет обмена во втором порядке в области расстояний $R \leq 6a_0$ приводит к существенному изменению поляризационной энергии. Это было наглядно проиллюстрировано Маррелом и Шоу¹²⁰, рассчитавшими дис-

персионную энергию двух атомов водорода в основном состоянии с учетом и без учета обмена. Расчет вклада обменных сил в дисперсионную энергию системы $H_2 - H_2$ проведен в работе ¹²¹.

Полный вклад обменных сил в энергию взаимодействия быстро растет по мере сближения молекул. На близких расстояниях взаимодействующие молекулы уже нельзя рассматривать как обособленные системы, теория возмущений становится неприменимой. На рис. 3 приведено рассчитанное прецизионным методом многоконфигурационного самосогласованного поля изменение электронного распределения в атомах Li по мере

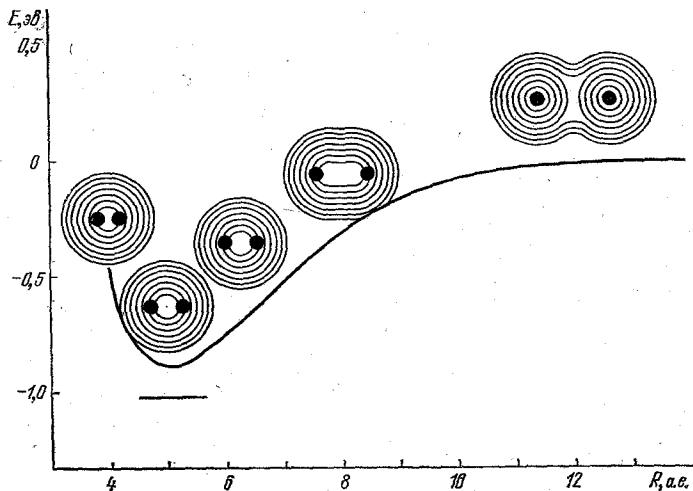


Рис. 3. Распределение зарядовой плотности при сближении атомов Li¹²².

Сплошная кривая — рассчитанная энергия связи, горизонтальная линия — экспериментальная энергия связи.

сближения ¹²². Аналогичный вид имеет электронное распределение и в случае взаимодействия молекул. В этой области расстояний взаимодействующие подсистемы следует рассматривать как единую квантовомеханическую систему — квазимолекулу и применять для ее расчета те же методы, что и для расчета электронных оболочек молекул. Здесь хорошо себя зарекомендовал вариационный метод расчета, в частности, метод самосогласованного поля и его различные улучшенные варианты, учитывающие корреляцию электронов. Вариационный метод дает полную энергию системы E . Энергия взаимодействия определяется как разность

$$E_{\text{int}} = E - (E_A + E_B). \quad (2.59)$$

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

$$E_{\text{exch}} = E_{\text{int}} - E_{\text{Coul}}. \quad (2.60)$$

Наиболее точные расчеты энергии взаимодействия были выполнены для системы двух атомов H Колосом и Вольневичем ^{29, 30, 123, 124}, а в последние годы — Колосом ¹²⁵⁻¹²⁸. В расчетах использовались 60—80-членные вариационные функции типа Джеймса — Кулиджа. Для терма $^3\Sigma_u$ при $R = 7.85 a_0$ получен ван-дер-ваальсов минимум с глубиной $4,3 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ эв}$). Для H_2 энергия нулевых колебаний больше этой величины.

однако для D_2 уже меньше. Для ${}^4\Pi_u$ терма найден более глубокий ван-дер-ваальсов минимум $\sim 105,5 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ эв}$) при $R = 9 a_0$.

Для двухатомных молекул с двумя валентными электронами в ряде работ (см., например, ^{21, 129}) кулоновскую и обменную энергии принято определять через энергии низших синглетных и триплетных термов:

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} [E({}^1\Sigma_g^+) + E({}^3\Sigma_u^+)], \quad (2.61)$$

$$E_{\text{exch}} = \Delta E^{ST} = \frac{1}{2} [E({}^1\Sigma_g^+) - E({}^3\Sigma_u^+)]. \quad (2.62)$$

Если для атомов в первом приближении теории возмущений энергии, определенные в (2.61), (2.62), совпадают с атомными кулоновскими и обменными энергиями, то для молекул и в первом приближении точное совпадение не имеет места из-за наличия интегралов перекрывания в нормировочном множителе (ср. (2.58)), хотя основной вклад в (2.61) и (2.62) по-прежнему вносят кулоновские и обменные энергии соответственно.

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 ¹³⁰ и Горьков и Пятаевский ¹³¹, функция Гайтлера — Лондона приводит к неправильному асимптотическому поведению ΔE^{ST} . Правильное асимптотическое выражение имеет следующий вид ¹³²:

$$\Delta E_{\text{as}} = -0,82 R^{5/2} e^{-2R} + O(R^2 e^{-2R}), \quad (2.63)$$

в то время как в приближении Гайтлера — Лондона

$$(\Delta E_{\text{as}}^{ST})_{\text{ГЛ}} = \left[-\frac{28}{45} + \frac{2}{15} (\gamma + \ln R) \right] R^3 e^{-2R} + O(R^2 e^{-2R}), \quad (2.64)$$

где $\gamma = 0,5772$ — постоянная Эйлера. При $R \geq 60 a_0$ энергия Гайтлера — Лондона для ${}^3\Sigma_u^+$ становится даже меньше энергии основного состояния ${}^1\Sigma_g^+$. Причина такого поведения лежит в недостаточном учете электронной корреляции. Уже простейшая вариационная функция на 1s-орбиталях, учитывающая электронную корреляцию, так называемая функция Вайнбаума, дает непересекающиеся синглетный и триплетный термы. Проведенный в работе ¹³³ для $R = 8 a_0$ расчет синглет-триплетного расщепления в молекуле H_2 , учитывающий наложение возбужденных и ионных конфигураций, улучшил согласие с точным вариационным расчетом Колоса — Вольневича.

В табл. VII приведены значения ΔE^{ST} , рассчитанные по асимптотически точной формуле (2.63) и по формуле Гайтлера — Лондона (2.64); для сравнения приведены также значения диполь-дипольного члена дисперсионной энергии. Как видно из таблицы, в области расстояний $R = 7 - 12 a_0$, где ΔE^{ST} еще не очень мало, отклонения от гайтлер — лондоновского приближения невелики. Значительные отклонения появляются в области расстояний $R \geq 20 a_0$, когда значения ΔE^{ST} становятся существенно меньше дисперсионной энергии. На расстояниях $R \geq 30 a_0$ становится заметным вклад магнитных спин-спиновых взаимодействий (см. раздел е)).

Более того, на расстояниях $R \geq 12 a_0$ сверхтонкие взаимодействия внутри атомов H становятся больше обменной энергии. Молекулярные термы молекулы H_2 нельзя больше классифицировать по полному электронному спину, так как меняется характер связи (см. раздел е)). В этой области расстояний ΔE^{ST} не определяет действительного расщепления

термов. Тем не менее, знание точных значений ΔE^{ST} представляет интерес, так как сечения столкновений с обменом электронами определяются именно разностью ΔE^{ST} ^{134, 38}.

Таблица VII

Величина синглет-триплетного расщепления ΔE^{ST}
для двух атомов водорода, вычисленная
в различных приближениях (а.е.)

R , ед. a_0	$\Delta E_{var}^{ST 124}$	$(\Delta E_{as}^{ST})_{ГЛ}$	ΔE_{as}^{ST}	65R-6	$\Delta E^{ST 133}$
7	0,04968	0,0482	0,0488	0,0455	0,0417
8	0,041765	0,0415	0,0417	0,0425	
9	0,033117	0,0328	0,0330	0,0412	
10	0,02537	0,0249	0,0254	0,0365	
11	0,0191	0,0184	0,0192	0,0337	
12	0,0146	0,0144	0,0145	0,0322	
15		0,01058	0,01067	0,0257	
20		0,01450	0,01462	0,0210	
50		0,00911	0,00954	0,0142	
60		-0,00911	0,00718	0,00914	

Асимптотическое поведение обменного расщепления термов много-электронных атомов исследовалось в работах ¹³⁵⁻¹³⁷; подробное изложение см. в монографии Смирнова ³⁸.

При столкновении иона с атомом (молекулой) большим сечением обладает процесс перезарядки, при котором валентный электрон переходит с нейтрального атома на ион ^{134, 38}. Сечение перезарядки определяется величиной обменного расщепления симметричного и антисимметричного термов. Для H_2^+ обменное расщепление равно

$$\Delta E_{exch} = \frac{1}{2} [E(2\Sigma_g^+) - E(2\Sigma_u^+)]. \quad (2.65)$$

Как впервые было показано Ландау, см. ³⁹, и Херрингом ¹³⁰, использование линейных комбинаций атомных орбиталей приводит к неправильному асимптотическому выражению для (2.65). Асимптотический ряд для энергии обменного взаимодействия протона и атома водорода в основном состоянии исследовался в работах ¹³⁸⁻¹⁴¹. Приведем пять первых членов этого ряда:

$$E_{exch}(H_2^+) = 2Re^{-R-1} \left(1 + \frac{1}{2R} - \frac{25}{8R^2} - \frac{131}{48R^3} - \frac{3923}{384R^4} - \dots \right). \quad (2.66)$$

При вычислении асимптотического разложения для каждого значения R оставляют только те члены, которые не больше предыдущих. Начиная с $R = 10 a_0$, расчет по (2.66) совпадает с точным решением задачи ¹⁴².

При взаимодействии нейтральных молекул также может иметь место перенос электронов ¹⁴³⁻¹⁴⁴. Это происходит 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 (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 величиной энергии сродства к электрону. Необходимая энергия может черпаться не только за счет начальной кинетической энергии партнеров, но и за счет процесса диссоциативной химионизации; см. обзор ¹⁴⁴.

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

$$\Psi_0 = \Psi_0(AB) + \alpha \Psi_0(A^+B^-), \quad (2.67)$$

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 значительно понизить общую энергию системы. Это должно приводить к устойчивым донорно-акцепторным комплексам, как впервые было показано Малликеном¹⁴⁵. Примерами таких комплексов являются хинон-гидрохинон, I_2 — бензол.

Включение ионных членов приводит к понижению энергии системы и в случае одинаковых молекул. Вместо (2.67) надо брать

$$\Psi_0 = \Psi_0(AB) + \alpha [\Psi_0(A^+B^-) + \Psi_0(A^-B^+)]. \quad (2.68)$$

Использование функций (2.67) — (2.68) при расчете во втором порядке теории возмущений дает поправки к индукционной и дисперсионной энергиям, называемые поправками за счет переноса заряда^{146, 147}.

Перенос заряда и поляризация являются также дополнительными стабилизирующими факторами в комплексах с водородной связью^{148–150}. Последняя характеризуется достаточно большой энергией стабилизации (~ 5 – 30 ккал) и образуется во многих водородосодержащих соединениях при наличии неподеленной пары электронов. Характерными комплексами с водородной связью являются, например, димеры воды, димеры карбоновых кислот, ряд белковых структур. В подобных комплексах атом водорода образует как бы мостик между взаимодействующими молекулами. Представления о переносе заряда в соединениях с водородной связью (донорно-акцепторная модель) были выдвинуты в работах Н. Д. Соколова^{151–153}. В дальнейшем был предложен ряд качественных моделей, анализ которых можно найти в работах^{148–150, 154–156}. Из работ последних лет стало ясно, что количественное описание водородной связи может быть получено только при полном квантовомеханическом расчете с учетом всех электронов комплекса, а не только трехатомного фрагмента, содержащего атом Н. Такие расчеты используют вариационный метод, либо обменную теорию возмущений см. следующие разделы). Обзор результатов содержится в^{157–159}.

(з) Вклады различных типов взаимодействий в энергию системы двух атомов водорода

Проведенный выше в разделах б) — ж) анализ различных типов взаимодействий позволяет на далеких и промежуточных расстояниях представить полную энергию взаимодействия как сумму членов, относительный вес которых меняется с изменением межмолекулярного расстояния. В простейшем случае двух атомов Н выражение для полной энергии взаимодействия для $8a_0 < R < 200a_0$ может быть представлено в виде следующего асимптотически сходящегося ряда^{21: *})

$$E_{H-H} = \mp 0.82R^{5/2} \exp(-2R) + (W_3\alpha^2 - 0.3714\alpha^3) R^{-3} - 0.4628\alpha^2 R^{-4} - \\ - 6.49927(1 + 0.00723) R^{-6} - 124.4(1 + 0.0038) R^{-8} - \\ - (1135 + 2150)(1 + 0.0049) R^{-10} - 3986(1 + 0.0054) R^{-11} + \dots \quad (2.69)$$

*) В работе²³⁶ дано уточненное значение коэффициента при R^{-11} , появляющегося в III порядке теории возмущений; там же вычислено значение коэффициента при R^{-12} , содержащего вклады II и IV порядков теории возмущений. Приведем эти члены: $3475R^{-11} - 122728R^{-12}$.

В этом выражении экспоненциальный член асимптотически правильно аппроксимирует обменную энергию, см. (2.63), знак минус относится к синглетному, плюс — к триплетному электронным состояниям. Член $W_3 \alpha^2 R^{-3}$ описывает спин-спиновые взаимодействия. Для $R < 9a_0$ электронный спин является хорошим квантовым числом, и при этом W_3 равно 0 для $S=0$; равно 1 для $S=1$, $M_S=0$, и равно $-\frac{1}{2}$ для $S=1$, $M_S=\pm 1$; см. (2.55). Для $R > 9a_0$ электронный спин не является более хорошим квантовым числом, так как взаимодействие между спином электрона и спином соответствующего ядра становится больше, чем взаимодействие между спинами двух электронов. Значения W_3 в этом случае были вычислены в ⁹⁵; см. также ²¹. Члены, пропорциональные $\alpha^3 R^{-3}$ и $\alpha^2 R^{-4}$ — это релятивистские поправки, получаемые из точного электродинамического выражения при $R < \lambda$ (см. раздел е)). Члены $-6,499027 R^{-8}$, $-124,4 R^{-8}$, $1135 R^{-10}$, $2150 R^{-10}$ отвечают диполь-дипольному ($E_{dd}^{(2)}$), диполь-квадрупольному ($E_{dq}^{(2)}$), квадруполь-квадрупольному ($E_{qq}^{(2)}$) и диполь-октупольному ($E_{d-oct}^{(2)}$) вкладам в дисперсионную энергию второго порядка; член $3989 R^{-11}$ представляет диполь-квадруполь-дипольную дисперсионную энергию третьего порядка ($E_{dqd}^{(3)}$). Наконец, малые добавки к единице в скобках являются неадиабатическими поправками к приближению Борна — Оппенгеймера.

Таблица VIII

Различные вклады в энергию взаимодействия двух атомов водорода (а.е.)

R, a_0	$E_{\text{exch}}^{(1)}$	$E_{dd}^{(2)} \sim R^{-6}$	$E_{dq}^{(2)} \sim R^{-8}$	$E_{qq}^{(2)} \sim R^{-10}$	$E_{d-oct}^{(2)} \sim R^{-10}$	$E_{dqd}^{(3)} \sim R^{-11}$	E_{rel}	$\alpha^2 R^{-3} \sim E_{\text{spin}}$
7	0,0488	0,0455	0,0422	0,0540	0,0576	0,0520	0,0898	0,0616
9	0,0830	0,0412	0,0529	0,0632	0,0662	0,0613	0,0836	0,0773
11	0,0792	0,0537	0,0658	0,0744	0,0783	0,0714	0,0816	0,0740
15	0,01067	0,0637	0,0748	0,0820	0,0837	0,0846	0,0844	0,0716
18	0,01226	0,0619	0,0711	0,0832	0,0860	0,01062	0,0821	0,0891
20	0,01462	0,0810	0,0848	0,0911	0,0921	0,01019	0,0914	0,0866
35	0,02824	0,0835	0,01055	0,01241	0,01278	0,01341	0,01013	0,0812
50	0,02954	0,0842	0,01132	0,01312	0,01322	0,01582	0,01128	0,0842
60	0,04718	0,0814	0,01274	0,01419	0,01436	0,01511	0,01112	0,0825

В табл. VIII приведены значения различных вкладов в $E_{\text{н-н}}$. Из приведенных данных следует, что на расстояниях $R > 30a_0$ все члены по крайней мере на два порядка меньше дисперсионного диполь-дипольного члена, лишь вклад от спин-спинового взаимодействия сравним с ним по величине, а при $R > 50a_0$ даже превосходит его.

Отметим также, что если учитывать члены, пропорциональные R^{-8} , R^{-10} , в дисперсионной энергии второго порядка, то необходим и учет члена $\sim R^{-11}$ в третьем порядке. На расстояниях $R > 20a_0$ вклад от членов $\sim \alpha^2 R^{-4}$ и $\alpha^3 R^{-3}$, обусловленных релятивистскими поправками, сравним по величине с $\sim R^{-10}$, а при $R > 40a_0$ — с $\sim R^{-8}$.

3. Методы расчета потенциальных кривых и критерии их применимости

В этом параграфе обзора мы кратко обсудим основные методы расчета различных участков потенциальной кривой. Основное внимание будет уделено критериям применимости метода расчета и анализу возникающих погрешностей. Вначале будет рассмотрено наиболее часто употребляемое мультипольное разложение энергии взаимодействия, позволяющее рассчитать «хвост» потенциальной кривой. Далее будут рассмотрены развившиеся в последние годы многочисленные формализмы теории возмущений, учитывающие обмен электронов между подсистемами. Наконец, в последнем разделе обсуждаются вариационные методы расчета, позволяющие получить всю потенциальную кривую, а не ее отдельные участки, как в случае методов теории возмущений.

а) Теория возмущений для далекодействующих сил и мультипольное разложение

При расстояниях между взаимодействующими молекулами $R \gg 10-15a_0$ обменные эффекты пренебрежимо малы, и для расчета энергии взаимодействия может быть применена стандартная теория возмущений Рэлея — Шрёдингера. В гамильтониане системы

$$H_e = H_A + H_B + U(R) \equiv H_0 + U(R) \quad (3.1)$$

выделяется потенциал межмолекулярного взаимодействия $U(R)$, рассматриваемый как малое возмущение к гамильтониану нулевого приближения H_0 . Волновая функция нулевого приближения берется как простое произведение волновых функций изолированных молекул. Энергия взаимодействия получается в виде ряда теории возмущений

$$E_{\text{Coul}}(R) = -E_d^{(1)}(R) + \sum_{n=2}^{\infty} E_{\text{pol}}^{(n)}(R), \quad (3.2)$$

члены которого вычисляются по стандартным формулам квантовой механики^{24, 39}. Подчеркнем, что в энергии (3.2) обмен электронов не учитывается, т. е. она является чисто кулоновской.

На больших расстояниях обычно используется представление $E_{\text{Coul}}(R)$ в виде ряда по обратным степеням межмолекулярного расстояния

$$E_{\text{Coul as}}(R) = - \sum_{m=k}^{\infty} \frac{C_m}{R^m}. \quad (3.3)$$

Значение k зависит от номера первого не равного нулю мультипольного момента молекул; см. раздел б) гл. 2.

Теоретически существует два эквивалентных способа получения разложения (3.3). Первый способ состоит в точном вычислении членов ряда теории возмущений (3.2) с последующим разложением каждого выражения по степеням R^{-1} . Этот путь может быть реализован только для простых систем, например, H_2^+ . На практике применяется второй способ — разложение в мультипольный ряд оператора взаимодействия, входящего в матричные элементы формул теории возмущений.

Запись энергии в виде ряда по степеням R^{-1} означает по отношению к ряду (3.2) пренебрежение экспоненциально убывающими членами. Наличие экспоненциально убывающих членов в кулоновской энергии связано с экспоненциальным убыванием плотности зарядового облака.

Подчеркнем, что хотя эти члены и ведут себя с расстоянием, как обменные члены, они имеют другое происхождение. Поэтому вызывают удивление предпринятые в работе ¹⁶⁰ попытки получить асимптотическое разложение синглет-триплетного расщепления с помощью ряда теорий возмущений (3.2).

Эквивалентность двух описанных выше способов получения разложения (3.3) была продемонстрирована Далгарно и Лином ¹⁶¹ на примере расчета энергии взаимодействия атома H в основном состоянии с H⁺ во втором порядке теории возмущений. После пренебрежения в полученном ими точном выражении энергии $E_{\text{pol}}^{(2)}$ экспоненциально убывающими членами и разложения в ряд по $1/R$ ¹⁶² для $E_{\text{pol}}^{(2)}$ получается выражение

$$E_{\text{pol}, \text{as}}^{(2)} = -2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(2l+2)!(l+2)}{(2R)^{2l+2} l(l+1)}. \quad (3.4)$$

Это выражение совпадает с выражением, получаемым при разложении оператора взаимодействия в мультипольный ряд ¹⁶³. В случае возбужденных состояний H₂⁺ ошибка от разложения энергии по степеням $1/R$ может быть велика ¹⁶⁴.

Суммирование разложений по R^{-1} для каждого порядка теории возмущений приводит к разложению (3.3). Отметим, что если при этом ограничиться только двумя порядками теории возмущений, то есть опасность, что выброшенные члены будут того же порядка величины, что и оставленные. Так, для H₂⁺ в ¹⁶⁵ путем разложения потенциала взаимодействия в мультипольный ряд были получены следующие выражения для первых поправок к энергии:

$$\left. \begin{aligned} E^{(2)}(R) &= -\frac{9}{2R^4} - \frac{15}{R^6} - \frac{525}{4R^8} - \frac{2835}{4R^{10}} - O\left(\frac{1}{R^{11}}\right), \\ E^{(3)}(R) &= -\frac{213}{2R^7} - \frac{1773}{R^9} - O\left(\frac{1}{R^{11}}\right), \\ E^{(4)}(R) &= -\frac{3555}{32R^8} - \frac{80379}{8R^{10}} - O\left(\frac{1}{R^{11}}\right). \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

Из (3.5) следует, что проводить учет членов до R^{-10} включительно во втором порядке теории возмущений имеет смысл только в том случае, если считаются также поправки к энергии взаимодействия в третьем и четвертом порядках.

Следует, однако, отметить, что стремление к сохранению большего числа членов в разложении по R^{-1} может приводить не к улучшению, а к ухудшению результатов, так как ряды (3.3) сходятся только асимптотически, т. е. при $R \rightarrow \infty$. Так, нетрудно убедиться, что ряд (3.4) расходится при любом конечном R . Для этого найдем отношение $(n+1)$ -го члена ряда к n -му:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{1}{(2R)^2} \frac{2n(2n+3)(n+3)}{(n+2)}. \quad (3.6)$$

При любом конечном R отношение (3.6) с ростом n стремится к ∞ .

Одной из первых работ по изучению сходимости разложения по $1/R$ была работа Брукса ¹⁶⁶. Брукс рассмотрел во втором порядке теории возмущений взаимодействие двух трехмерных изотропных гармонических осцилляторов, представив потенциал взаимодействия в виде мультипольного ряда. Вычислив аналитически члены ряда, он доказал ^{*}, что разложение энергии взаимодействия по степеням $1/R$ представляет точное значение $E_{\text{pol}}^{(2)}$ лишь асимптотически. Здесь, видимо, уместно привести определение понятия асимптотического ряда ¹⁶⁸.

* Критические замечания по поводу доказательства Брукса см. в работе ¹⁶⁷.

Ряд $\sum_k C_k/R^k$ называется асимптотическим к функции $E(R)$ в смысле Пуанкаре, если для любого целого положительного N

$$\lim_{R \rightarrow \infty} R^N \left[E(R) - \sum_{k=0}^N \frac{C_k}{R^k} \right] = 0 \text{ для фиксированного } N, \quad (3.7)$$

даже если

$$\lim_{N \rightarrow \infty} R^N \left[E(R) - \sum_{k=0}^N \frac{C_k}{R^k} \right] = \infty \text{ для фиксированного } R. \quad (3.8)$$

Хотя для каждого фиксированного R асимптотический ряд расходится, существует оптимальное N , при котором представление функции рядом является наилучшим. При фиксированном N для достаточно больших R асимптотический ряд представляет функцию с любой заданной точностью.

Строгое доказательство асимптотичности мультипольного разложения проведено лишь для основных состояний простых систем $H_2^{+161, 163, 169}$, H_2^{167} . Для сложных систем на расходимость разложения указывает поведение членов ряда с уменьшением R : последовательные члены ряда становятся сравнимыми по величине^{164, 170-172, 42}. В связи с большей размазанностью электронного облака в возбужденных состояниях сходимость мультипольных разложений хуже, чем в основном. Расчет Колоса¹²⁶ энергии взаимодействия H_2 в состоянии $B^1 \sum_u^+$, диссоциирующем на атомы H в $1s$ - и $2p\sigma$ -состояниях, показывает, что вплоть до $R \sim 20a_0$ мультипольный ряд E_{pol} плохо аппроксимирует E_{pol} (табл. IX).

Таблица IX

Оценка точности мультипольного разложения для $B^1 \sum_u^+$ состояния H_2 (см-⁻¹)¹²⁶

R, a_0	$E_{el}^{(1)}$	$E_{el.as}^{(1)}$	$100 \frac{E_{el}^{(1)} - E_{el.as}^{(1)}}{E_{Coul}^{(1)}}$	$E_{pol}^{(2)}$	$E_{pol.as}^{(2)}$	$100 \frac{E_{pol}^{(2)} - E_{pol.as}^{(2)}}{E_{pol}^{(2)}}$
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%

На достаточно больших расстояниях мультипольное разложение удовлетворительно описывает поведение энергии взаимодействия. На практике при суммировании асимптотического ряда его обрывают на члене, после которого начинается возрастание, далее берется сумма всех членов до наименьшего плюс половина наименьшего члена¹⁶⁵. Для качественных оценок при больших R достаточно вычислить первый член разложения. В случае нейтральных систем — это член $-C_6/R^6$, методы вычисления C_6 описаны ранее в разделе в) гл. 2.

Непосредственный расчет ряда теории возмущений (3.2) — гораздо более сложная задача, чем расчет методом разложения по $1/R$. Тем не менее такое усложнение можно считать оправданным, так как, как правило, приближение (3.2) сохраняет справедливость до меньших расстояний, чем разложение по $1/R$. Исследованию связи (3.2) и (3.3) посвящен ряд работ Крика и Мита^{169, 173-177}. Энергия в каждом порядке представляется в виде суммы членов, так называемых «неразложенных энергий», каждая из которых (или их комбинация) стремится при росте R либо к нулю, либо к какому-либо из членов разложения по $1/R$ (3.3). Неразложенные энергии содержат в себе экспоненциально убывающие члены, обусловленные, как уже говорилось выше, перекрыванием зарядовых распределений. Авторы¹⁶⁹ утверждают, что в ряду «нераз-

ложенных энергий» проблема сходимости не возникает — каждый последующий член меньше предыдущего. Сумма неразложенных энергий сходится гладко к $E_{\text{pol}}^{(2)}$ на всех расстояниях. Расчеты проведены для H_2^+ , H_2 , He_2 , He , $\text{H}^{169, 173-176}$. Справедливость мультипольного разложения для представления кулоновской энергии первого порядка в системе $\text{H}_2 - \text{H}_2$ обсуждалась в ¹⁷⁷.

б) Обменные теории возмущений (ОТВ)

В промежуточной области расстояний $4a_0 \lesssim R \lesssim 15a_0$ взаимодействие между молекулами 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:

$$\psi^{(0)} = A\psi_h \equiv A\psi_n^A \psi_m^B. \quad (3.9)$$

Поскольку функции ψ_n^A и ψ_m^B антисимметричны, оператор A в данном случае содержит только перестановки обмена Q :

$$A = \sqrt{\frac{N_A! N_B!}{(N_A + N_B)!}} \sum_Q (-1)^q Q. \quad (3.10)$$

Однако функция (3.9) не является собственной функцией гамильтониана нулевого приближения H_0 , поскольку последний не инвариантен относительно перестановок электронов между молекулами *). Группа симметрии полного гамильтониана оказывается шире группы симметрии гамильтониана нулевого приближения. Иными словами, полный гамильтониан H_e (см. (3.1)) коммутирует с оператором антисимметризации

$$[H_e, A] = 0, \quad (3.11)$$

а гамильтониан нулевого приближения и оператор возмущения не коммутируют с A :

$$[H_0, A] \neq 0, \quad [U, A] \neq 0. \quad (3.12)$$

Следовательно, использование в качестве функций нулевого приближения антисимметризованных функций (3.9) не позволяет применять стандартные формулы теории возмущений Рэлея — Шрёдингера, либо Бриллюэна — Вигнера. Выбор же в качестве нулевого набора собственных функций оператора H_0 $\{\psi_n^A \psi_m^B\}$ приводит к нефизическим решениям ¹⁷⁸.

Набор антисимметричных функций $\{A\psi_h\}$, где ψ_h — произведение собственных функций изолированных молекул, обладает рядом неприятных свойств. Функции $A\psi_h$ неортогональны друг другу. Помимо расчетных неудобств, это означает, что функции $A\psi_h$ не могут быть собственными ни для какого эрмитового гамильтониана. К тому же набор $\{A\psi_h\}$ не является полным, так как функции $A\psi_h$ линейно зависимы. Доказательство последнего утверждения может быть проведено в более общем случае.

*) Например, для простейшей системы двух атомов водорода

$$H_0 = H_A + H_B = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{1}{R_{a1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{R_{b2}}.$$

Очевидно, что H_0 несимметричен относительно перестановки номеров электронов. Симметричный гамильтониан получается лишь при добавлении к H_0 оператора взаимодействия U

$$U = -\frac{1}{R_{a2}} - \frac{1}{R_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}}.$$

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,

$$\varphi_g = \sum_n C_{gn} \varphi_n. \quad (3.13)$$

Поддействуем на левую и правую стороны равенства (3.13) оператором антисимметризации A

$$A\varphi_g = 0 = \sum_n C_{gn} A\varphi_n. \quad (3.14)$$

Из (3.14) следует линейная зависимость набора $\{A\varphi_n\}$.

Разложение по линейно-зависимому набору неоднозначно, что приводит к возможности построения различных вариантов теории возмущений на функциях (3.9). Как показано в ¹⁷⁹, коэффициенты разложения некоторой функции f на антисимметричном наборе (3.9)

$$f = \sum_k C_k A\varphi_k \quad (3.15)$$

имеют следующий вид:

$$C_k = N_Q^{-1/2} \langle \varphi_k | f \rangle + \langle \varphi_k | B\xi \rangle, \quad (3.16)$$

где $N_Q = (N_A + N_B)! / (N_A! N_B!)$ — число перестановок обмена, оператор $B = I - N^{-1/2} A$, ξ — произвольная функция координат электронов. Айзеншитц и Лондон ¹³ выбрали коэффициенты C_k , исходя из требования, чтобы сумма квадратов абсолютных значений коэффициентов C_k была минимальна, что отвечает $\xi = 0$. Этот выбор, в общем, произволен и не имеет преимуществ перед выборами, характерными для других формализмов; см. ¹⁷⁹.

Теория возмущений Айзеншитца — Лондона ¹³ (EL) была переформулирована на языке волновых операторов ¹⁸⁰⁻¹⁸¹ Ван-дер-Авоирдом ¹⁰⁶. Это позволило получить компактные формулы для энергий и волновых функций в произвольном порядке теории возмущений. Для первых двух порядков энергия взаимодействия имеет следующий вид:

$$E^{(1)} = \frac{\langle \psi_0 | AU | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | A\psi_0 \rangle}, \quad (3.17)$$

$$E^{(2)} = \frac{1}{\langle \psi_0 | A\psi_0 \rangle} \sum_{k \neq 0} \frac{\langle A(U - E^{(1)})\psi_0 | A\psi_k \rangle \langle \psi_k | A(U - E^{(1)})\psi_0 \rangle}{E_0 - E_k}. \quad (3.18)$$

Совпадающие с (3.17)–(3.18) выражения для энергии были получены и в работе Гиршфельдера ¹⁰⁸. Этот вариант теории возмущений будем в дальнейшем обозначать EL — HAV (Eisenschitz — London — Hirschfelder — Van der Avoird).

В связи с неоднозначностью разложения по антисимметричным функциям было построено большое число различных формализмов обменной теории возмущений (ОТВ). Их можно разбить на две группы, в зависимости от используемого гамильтониана нулевого приближения. «Несимметричные» теории ¹⁰⁶⁻¹¹⁹ используют в качестве гамильтониана нулевого приближения $H_0 = H_A + H_B^*$. Их различия связаны с различными способами выбора функций нулевого приближения. В «симметричных» формализмах ⁹⁷⁻¹⁰⁵ строится такой симметричный гамильтониан нулевого приближения H_s , чтобы антисимметричная функ-

*) В литературе на английском языке за несимметричными теориями закрепился термин *symmetry adapted theories*, отражающий факт, что хотя гамильтониан H_0 и несимметричен, функции нулевого приближения имеют правильную симметрию.

ция была для него собственной, после чего применяется обычная теория возмущений Рэлея — Шрёдингера.

Симметричные теории встречаются значительные трудности при переходе к системам с числом электронов, бóльшим двух. Кроме того, гамильтониан H_s не является эрмитовским. Более широкое распространение получили несимметричные теории. Прежде чем приступить к обсуждению различных несимметричных подходов, введем, аналогично EL—HAV, следующие обозначения формализмов: AM (Amos — Musher¹¹²), MS—MA (Murrell — Shaw—Musher — Amos^{109–110}), HS (Hirschfelder — Silbey¹¹⁴), CBH (Chipman — Bowman — Hirschfelder¹¹⁸), MJ (Matsen — Junker¹¹⁵).

Анализ неоднозначности и обсуждение связи несимметричных формализмов содержится в работах^{182–185, 115, 118}. При рассмотрении симметрии гамильтониана следует учесть, что не только по отношению к перестановкам, но и по отношению к операциям пространственных преобразований симметрия гамильтониана H может не совпадать с симметрией H_0 . В общем случае необходимо исходить из группы симметрии G , являющейся внешним произведением группы перестановок на точечную группу симметрии системы. Базисная функция, принадлежащая представлению ${}^v\Gamma$ группы G , может быть построена из несимметричной функции ξ с помощью проектирующего оператора⁴¹

$${}^vA = \frac{{}^vf}{g} \sum_R {}^v\chi(R) R, \quad (3.19)$$

где vf — размерность представления ${}^v\Gamma$, g — число элементов группы, ${}^v\chi(R)$ — характер представления. Операторы vA обладают свойствами идемпотентности, ортогональности и полноты

$${}^vA^\mu A = \delta_{\mu\nu} {}^vA, \quad \sum_\nu {}^vA = 1. \quad (3.20)$$

Функция, являющаяся решением уравнения Шрёдингера с полным гамильтонианом H_e , может быть представлена как

$${}^v\psi = {}^vA \xi_\nu, \quad (3.21)$$

где ξ_ν — несимметричная функция. Индекс ν у функции ξ_ν означает, что для каждого представления ${}^v\Gamma$ в общем случае может быть взята своя несимметричная функция ξ_ν .

Уравнения теории возмущений при подстановке искомой волновой функции в виде (3.21) имеют следующий вид:

$${}^vA H_0 \xi^{(0)} = E_0 {}^vA \xi^{(0)}, \quad (3.22a)$$

$${}^vA (H_0 - E_0) {}^v\xi^{(1)} = {}^vA ({}^vE^{(1)} - U) \xi^{(0)}, \quad (3.22б)$$

$${}^vA (H_0 - E_0) {}^v\xi^{(n)} = {}^vA ({}^vE^{(1)} - U) {}^v\xi^{(n-1)} + \sum_{m=2}^n {}^vA {}^vE^{(m)} {}^v\xi^{(n-m)} \quad (n \geq 2). \quad (3.22в)$$

Как впервые отметил Байерс Браун¹⁸², см. также¹⁸³, уравнения (3.22б) — (3.22в) не могут определить ${}^vE^{(m)}$, так как не существует функции, умножение которой на левую часть и последующее интегрирование давало бы нуль. Это означает, что уравнения (3.22б) — (3.22в) могут быть решены для любого ${}^vE^{(m)}$, т. е. ${}^v\xi^{(n)}$ не определены однозначно системой уравнений (3.22)*. Последнее следовало ожидать в свете отмеченной выше неоднозначности.

Амос¹⁸³ показал, что многие из вариантов ОТВ могут быть получены исключением оператора vA из различных мест в уравнениях (3.22). Это фактически означает наложение дополнительных условий на ξ_ν и обеспечивает ее однозначное определение.

*) В традиционной теории возмущений Рэлея—Шрёдингера H_0 коммутирует с оператором A . После умножения (3.22б) слева на $\xi^{(0)}$ и интегрирования получаем

$$E^{(1)} = \frac{\langle \xi^{(0)} | U | \xi^{(0)} \rangle}{\langle \xi^{(0)} | \xi^{(0)} \rangle}, \quad (3.23)$$

и $\xi^{(1)}$ однозначно определяется уравнением (3.22б).

Так, метод EL — HAV^{13, 106, 108} отвечает решению уравнений (3.22) без оператора ∇A в левых частях уравнений. Это эквивалентно допущению, что

$$(1 - \nabla A) (H_0 - E) \xi_v^{(n)} = 0 \text{ для всех } n, \quad (3.24)$$

или, суммируя уравнения по всем n ,

$$(1 - \nabla A) (H_0 - E_0) \xi = 0; \quad (3.25)$$

(3.25) согласно¹⁸³ представляет собой дополнительное условие на ξ_v , и при его учете из уравнения Шрёдингера получается уравнение

$$(H_0 - E_0) \xi_v + \nabla A [U - (\nabla E - E_0)] \xi_v = 0, \quad (3.26)$$

которое и является исходным уравнением метода EL — HAV.

Исключение оператора ∇A в (3.22) везде, кроме членов, где он предшествует U , приводит к уравнению метода AM¹¹²:

$$(H_0 + \nabla A U) \xi_v = \nabla E \xi_v, \quad (3.27)$$

с условием на ξ_v

$$(1 - \nabla A) (H_0 - \nabla E) \xi_v = 0. \quad (3.28)$$

Метод MS — MA¹⁰⁹⁻¹¹⁰ получается из (3.22) путем исключения ∇A в первом члене (3.22б) и во всех членах (3.22в)

$$(H - \nabla E) \xi_v = (1 - \nabla A) (H - \nabla E) \xi^{(0)}, \quad (3.29)$$

отвечает дополнительному условию

$$(1 - \nabla A) (H - \nabla E) (\xi_v - \xi^{(0)}) = 0. \quad (3.30)$$

Дополнительные условия на волновую функцию накладываются в методах HS¹¹⁴ и MJ¹¹⁵.

Описанные выше процедуры отвечают разбиению уравнения

$$(H - E) A \xi = 0 \quad (3.31)$$

на основное уравнение метода

$$L_1 \xi' = 0, \quad (3.32)$$

и уравнение

$$L_2 \xi' = 0, \quad (3.33)$$

называемое: работах^{183-184, 115} дополнительным условием на функцию ξ' . Подход к уравнению (3.33) как к условию, которому должна удовлетворять функция ξ' , означает, что мы обязаны решать оба уравнения (3.32) — (3.33) совместно.

В действительности в методах ОТВ решается только уравнение (3.32), т. е. функции, полученные в этих методах, совсем необязательно удовлетворяют дополнительным условиям. Более того, в работе¹⁸⁴ было показано, что дополнительные условия в методах EL — HAV, AM, MS — MA не могут быть удовлетворены используемыми в них функциями ξ' . Авторы¹⁸⁴, однако, сделали вывод, что вследствие этого основные уравнения этих методов также являются физически несостоятельными. Такой вывод нельзя признать обоснованным. Фактически в упомянутых методах полное уравнение (3.31) заменяется приближенным (3.32), и качество такого приближения зависит от величины отбрасываемых членов. Поскольку отбрасываемые члены определяются обменом электронами 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., например,^{186, 187} формализмы EL — HAV, AM, MS — MA, HS, СВН и др. приводят, в общем, к хорошим результатам для реальных систем. Последний факт и был приведен Чипменом¹⁸⁵ в качестве основного аргумента в защиту критикуемых в¹⁸⁴ формализмов ОТВ.

Вопрос о том, какой метод наилучший, может быть разрешен только на основе численных расчетов.

Такие расчеты проведены для H_2 ^{187, 188} и H_2^+ ¹⁸⁶. (Недавние расчеты триплетного состояния H_2 методом MS—MA см. в¹⁸⁹.) Сумма первого и второго порядков ОТВ хорошо представляет энергию взаимодействия для $R \geq 8a_0$; исключение представляет метод EL—HAV. Наилучшие

результаты дает метод СВН, остальные методы примерно эквивалентны на средних расстояниях. Хотя метод СВН дает наилучшие результаты, он гораздо сложнее остальных формализмов ОТВ в вычислительном отношении и сравним в этом смысле с вариационным методом. С увеличением расстояния худшие результаты дает метод EL—HAV. Расчеты основного и первого возбужденного состояния $H_2^{187-188}$ показали, что $E^{(2)}$ (EL—HAV) при $R = 8a_0$ составляет около половины $E_{\text{disp}}^{(2)}$, хотя на расстояниях, где обменные эффекты малы, ОТВ должна давать результаты, близкие к стандартной теории возмущений. Соотношение $E^{(2)}$ (EL—HAV) $= 1/2 E_{\text{disp}}^{(2)}$ было получено на больших расстояниях также для H_2^{190} и для модельных систем $^{191, 192}$. Цифра $1/2$ казалась вначале магической. Однако расчет H_2^{186} с использованием более широкого базиса, чем в 190 , привел уже к фактору $\sim 3/4$. Небольшое изменение модели δ -функции в 193 дало фактор 1. Таким образом, асимптотическое поведение энергии метода EL—HAV чувствительно к выбору базиса. Достаточно широкий базис должен приводить к верной асимптотике, поэтому приведенное в работе 105 доказательство независимости асимптотического поведения энергии от размера конечного базиса нам представляется некорректным.

Рассмотренные выше формализмы различаются во втором порядке теории возмущений за счет обменных членов. Для атомов благородных газов в основном состоянии Маррелом с соавторами $^{194-196}$ было найдено, что энергия взаимодействия в хорошем приближении может быть представлена как сумма кулоновской и обменной энергий первого порядка, поляризационной — второго порядка и энергии «нулевого» порядка, связанной с приближенностью атомных базисных функций. Результаты расчетов $^{194-196}$ сравнимы по точности с вариационными и удовлетворительно воспроизводят x^6 экспериментальных кривых.

Расчет Колосом $^{125-126}$ $^3\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+$ -состояний H_2 также показал, что преобладающий вклад в энергию взаимодействия дает сумма кулоновской и обменной энергий первого порядка и поляризационной второго порядка:

$$\bar{E} \sim E_{\text{el}}^{(1)} + E_{\text{exch}}^{(1)} + E_{\text{pol}}^{(2)}. \quad (3.34)$$

Поскольку трудности нахождения обменных членов в ОТВ начинаются со второго порядка, использование формулы (3.34) позволяет проводить расчет сложных систем. Действительно, в работе Ежигорского и Ван-Хэмерта 197 приближение (3.34) было успешно применено для расчета димера воды $(H_2O)_2$. В качестве волновых функций мономеров использовались функции метода самосогласованного поля. Как показал расчет, определяющими членами в энергии являются электростатическое притяжение $E_{\text{el}}^{(1)}$ и обменное отталкивание $E_{\text{exch}}^{(1)}$ (табл. X). Однако в области

Т а б л и ц а X
Вклады в энергию взаимодействия $(H_2O)_2$,
согласно 197 (ккал/моль)

R_{O-O} , ед. a_0	$E_{\text{el}}^{(1)}$	$E_{\text{exch}}^{(1)}$	$E_{\text{ind}}^{(2)}$	$E_{\text{disp}}^{(2)}$
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

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.

Однако трехчленное разложение (3.34) 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 ¹²⁶

$$E \sim E_{\text{el}}^{(1)} + E_{\text{exch}}^{(2)} \quad (3.35)$$

В случае взаимодействия в системе $\text{H}^+ - \text{He}$ энергия первого порядка оказывается пренебрежимой по сравнению с энергиями второго и более высоких порядков ¹²⁷:

$$E \sim E_{\text{pol}}^{(2)} + E_{\text{exch}}^{(2)} \quad (3.36)$$

В заключение этого раздела остановимся коротко на симметричных вариантах ОТВ. Как было показано в работах ⁹⁷⁻⁹⁸, для двухэлектронных систем может быть построен гамильтониан нулевого порядка H_s , для которого антисимметричная функция является собственной, так называемый гамильтониан Штернхаймера. Этот гамильтониан был использован для расчета взаимодействия в основном состоянии H_2 ¹⁸⁷⁻¹⁸⁸ и дал хорошие результаты. Различные модификации симметричного гамильтониана были предложены в работах ^{99, 103-104}. Все они применимы для систем с числом электронов не более двух; см. ^{198, 199}. В работе ¹⁰¹ была предпринята попытка обобщить определение потенциала Штернхаймера на многоэлектронные системы, но конкретных расчетов так и не было проведено. Основная трудность применения перечисленных симметричных вариантов ОТВ заключается в неэрмитовости используемого гамильтониана нулевого приближения. Вариант симметричной ОТВ, использующий аппарат вторичного квантования и ортогонализацию базисного набора, был построен Базилевским и Беренфельдом ¹⁰⁵.

Своеобразный подход, позволяющий применить стандартную теорию возмущений к расчету межмолекулярных взаимодействий, развит в работах ²⁰⁰⁻²⁰². Авторы находят по теории возмущений Рэлея — Шрёдингера полные энергии димера и мономеров, подставляя в формулы вместо оператора возмущения соответствующие гамильтонианы. Энергия взаимодействия находится, как и в вариационном методе, как разность энергий димера и мономеров, вычисленных в одних и тех же порядках теории возмущений. Предварительно решаются уравнения самосогласованного поля и находятся молекулярные орбитали мономеров. Для возможности применения стандартной теории возмущений молекулярные орбитали разных мономеров ортогонализуются, после чего волновые функции нулевого приближения строятся как антисимметризованное произведение детерминантов изолированных мономеров, включая одно- и двукратно возбужденные конфигурации мономеров. Данный подход близок к вариационному методу расчета ²⁰³⁻²⁰⁵ (см. раздел в гл.3), только вместо точного решения секулярного уравнения на ограниченном базисе его решение ищется в последовательных порядках теории возмущений. Описанная методика была применена к расчету потенциальных кривых $(\text{He})_2$ ²⁰¹ и $(\text{H}_2\text{O})_2$ ²⁰².

в) Вариационные методы

На близких расстояниях во взаимодействующей системе нельзя выделить отдельные молекулы. Систему необходимо рассматривать как единую квазимолекулу и применять для ее расчета те методы, что и для расчета изолированных молекул. Наиболее употребительными здесь являются вариационные методы. Энергия взаимодействия в этом случае определяется вычитанием из полной энергии системы энергий изолированных молекул (см. (2.59)). На больших расстояниях величина энергии

взаимодействия очень мала, что накладывает жесткие требования на точность расчета и ограничивает R областью малых и промежуточных расстояний. Выше уже обсуждались эталонные на настоящий момент расчеты системы Н—Н Колоса и Вольневича ^{29-30, 123-128}.

Для более сложных систем точные вариационные расчеты, подобные расчетам Колоса — Вольневича для H_2 , невыполнимы. Широкое применение для расчетов как электронных оболочек молекул, так и ассоциатов молекул получил метод самосогласованного поля с аппроксимацией молекулярных орбиталей линейными комбинациями атомных орбиталей (метод ССП МО ЛКАО). В качестве атомных орбиталей берутся обычно слейтеровские либо гауссовские функции. Уравнения Хартри — Фока для молекулярных орбиталей сводятся к системе нелинейных алгебраических уравнений для коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по заданным атомным. Описание различных приближений в методе ССП содержится в книгах ²⁰⁸⁻²¹².

Начиная с работ Клементи ²¹³ и Морокума — Педерсена ²¹⁴ было опубликовано большое число расчетов методом ССП МО ЛКАО, учитывающих все электроны системы и использующих достаточно широкий базисный набор. Анализ и обобщение работ по расчетам ион-молекулярных комплексов и различных классов соединений с водородной связью содержится в обзорах Шустера с сотрудниками ^{158-159, 215-216}. Как свидетельствует сравнение с имеющимися более точными расчетными данными и экспериментом, расчеты *ab initio*, проведенные методом ССП МО ЛКАО, довольно хорошо передают геометрию комплекса; несколько хуже получаются глубины ям.

Сравнительный анализ расчетов по методу теории возмущений и ССП показывает ¹⁹⁷, что энергия межмолекулярного взаимодействия в методе ССП содержит вклады от прямого электростатического, обменного и индукционного взаимодействий. В то же время дисперсионные взаимодействия в методе ССП не учитываются ⁵⁵. В связи с этим возникает вопрос, почему, несмотря на неучет дисперсионной энергии, весьма существенной в области ван-дер-ваальсова минимума, полученные потенциальные кривые во многих случаях удовлетворительно описывают энергию взаимодействия. Обсуждение этого вопроса ^{217, 158-159} показывает, что причина кроется во взаимной компенсации ошибок. В частности, такая компенсация имеет место и в связи с использованием при расчетах комплекса более широкого базиса (принадлежащего обоим молекулам), чем при расчетах энергии изолированных молекул, что приводит к искусственной стабилизации комплекса. Этот артефакт проверялся численно в работах ^{218-220, 201.93}, где для расчета энергии изолированных молекул использовался тот же базис, что и для расчета всего комплекса. При малых базисах величина ошибки довольно значительна.

Расчет *ab initio* по методу ССП требует большой затраты машинного времени из-за необходимости вычисления сложных многоцентровых интегралов, количество которых растет как $\sim n^4$ с увеличением длины базиса n . 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. Подробное изложение полуэмпирических методов содержится в руководствах ²⁰⁸⁻²¹². Результаты расчетов молекулярных комплексов полуэмпирическими методами CNDO/2 и INDO проанализированы в обзоре ²²¹. Из этого анализа следует, что ряд характеристик межмолекулярного взаимодействия хорошо описывается в рамках полуэмпирической схемы; стабильность комплексов в среднем слегка завышается. В то же время такие характеристики, как делокализация электронов, межмолекулярное отталкивание сильно

переоцениваются. В целом следует констатировать, что разбиение энергии взаимодействия на отдельные вклады в рамках полуэмпирических методов не имеет физического смысла, так как зависит от характера приближений и количества параметров. Более или менее удовлетворительные результаты обязаны компенсации ошибок^{222, 158}. Подчеркнем, что расчет межмолекулярных взаимодействий полуэмпирическими методами может приводить к качественно неверным результатам, например, к неверной геометрии, как это имеет место в случае расчета димера этилена²⁰⁵; см. ниже.

Для получения более реальных потенциальных кривых необходимо проводить расчеты *ab initio*. При этом метод ССП МО ЛКАО хотя и удовлетворительно предсказывает геометрию, все же недостаточен для получения корректных значений энергии взаимодействия. Причиной этого является неучет в методе ССП корреляций взаимных движений электронов (относительно методов учета электронной корреляции см. ^{206-208, 2-3-2-4}). Электронную корреляцию можно разбить на межмолекулярную (учет последней приводит к дисперсионным силам) и внутримолекулярную, приводящую к уменьшению дипольного момента и увеличению поляризуемости; см. ²²⁵.

Наиболее простой путь учета электронной корреляции заключается в представлении вариационной функции в виде линейной комбинации функций, описывающих различные одноэлектронные конфигурации взаимодействующих молекул. Поскольку конфигурационное разложение является сходящимся, расчет тем точнее, чем больше число учитываемых конфигураций. Современные вычислительные машины позволяют проводить расчеты с учетом колоссального количества конфигураций. В качестве примера приведем расчет димера воды Дирксена с соавторами²²⁰, в котором использовалась вариационная функция, содержащая 56268 однократно- и двукратно возбужденных конфигураций. Согласно полученным результатам абсолютная величина энергии корреляции возрастает с уменьшением расстояния между молекулами. В точке минимума потенциальной кривой корреляционная поправка к энергии связи составляет — 1,03 ккал/моль, или ~16% от полной энергии связи димера. Помимо значительного увеличения энергии связи, учет электронной корреляции приводит к небольшому уменьшению равновесного расстояния: от $R_{O-O} = 3,00 \text{ \AA}$ при расчете по методу ССП до $R_{O-O} = 2,919 \text{ \AA}$ при учете конфигурационного взаимодействия.

Описанные выше расчеты молекулярных димеров, учитывающие электронную корреляцию, исходят из возбужденных электронных конфигураций всего комплекса, что отвечает учету электронной корреляции в рамках метода молекулярных орбиталей. Авторами обзора²⁰³ и независимо Вормером и Ван-дер-Авойрдом²⁰⁴⁻²⁰⁵ был развит вариационный метод расчета энергии межмолекулярного взаимодействия, исходящий из состояний изолированных молекул. В этом смысле развитый метод близок к подходу теории возмущений, однако энергия в нем находится из решения секулярного уравнения, порядок которого определяется количеством учитываемых возбужденных состояний изолированных молекул. Каждое такое состояние представляет собой молекулярный мультиплет $2S_a+1\Gamma^{(\alpha_a)}$, характеризующийся значением полного электронного спина S_a и индексом неприводимого представления $\Gamma^{(\alpha_a)}$ точечной группы симметрии молекулы. Вариационная функция Ψ строится в виде линейной комбинации функций, антисимметризованных по всем перестановкам электронов между молекулами и отвечающих определенным молекулярным состояниям

$$\Psi = \sum_{a,b} C_{ab} \Psi ({}^{2S_a+f}\Gamma^{(\alpha_a)}, {}^{2S_b+1}\Gamma^{(\alpha_b)}). \quad (3.37)$$

Основная часть задачи сводится к нахождению матричных элементов гамильтониана на антисимметричных функциях, входящих в линейную комбинацию (3.37), и решается с помощью техники проектирующих операторов и генеалогических коэффициентов ²⁰³.

Значение энергии, получаемое в результате решения секулярного уравнения, отвечает учету всех порядков теории возмущений на ограниченном числе молекулярных состояний. Диагональный матричный элемент соответствует первому порядку теории возмущений, т. е. энергия взаимодействия в первом порядке определяется как

$$E_{S_a \alpha_a, S_b \alpha_b}^{(1)} = \langle \Psi({}^{2S_a+1} \Gamma^{(\alpha_a)}, {}^{2S_b+1} \Gamma^{(\alpha_b)}) | H | \Psi({}^{2S_a+1} \Gamma^{(\alpha_a)}, {}^{2S_b+1} \Gamma^{(\alpha_b)}) \rangle - E_{S_a \alpha_a} - E_{S_b \alpha_b} \quad (3.38)$$

Разность между полной энергией, получаемой в результате диагонализации секулярного уравнения и энергией (3.38), дает 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 базисе. Обменная энергия находится как разность полной энергии взаимодействия и кулоновской; см. (2.60).

По описанной выше методике были сосчитаны системы $(H_2)_2$ ²⁰³, $(He)_2$ ²⁰⁴ и $(C_2H_4)_2$ ²⁰⁵. Приведем результаты для димера этилена ²⁰⁵, представляющие значительный методический интерес для оценки вкладов различных типов взаимодействий. В расчете учитывались только одноэлектронные возбуждения мономеров. В качестве волновых функций изолированных молекул брались функции метода ССП МО ЛКАО на гауссовом базисе. Индукционная энергия получалась при возбуждении только одного мономера, дисперсионная — при одновременном возбуждении обоих мономеров. При этом в энергию синглетного состояния димера вносила вклад и дисперсионная энергия, отвечающая триплетным возбуждениям мономеров. Всего было учтено около 600 конфигураций.

Были рассмотрены две конформации, приведенные на рис. 4. В конформации рис. а) плоскости молекул параллельны друг другу и перпендикулярны к плоскости чертежа, в конформации рис. б) плоскости молекул перпендикулярны друг другу.

На рис. 4 приведены расчетные потенциальные кривые для двух рассмотренных конформаций. Для сравнения вкладов от второго и высших приближений теории возмущений приведены также кривые, полученные в первом приближении согласно соотношению (3.38). Устойчивый димер отвечает конформации рис. б), что обусловлено в основном электростатическим взаимодействием первого порядка. Рассчитанная глубина минимума $\epsilon = 33,5 \cdot 10^{-5}$ а. е. при $R_0 = 9,4a_0$. Экспериментальные значения, определенные по вязкости: по ²²⁶ $\epsilon = 72,0 \cdot 10^{-5}$ а. е., по ¹ $\epsilon = 65 \cdot 10^{-5}$ а. е. Расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями ϵ объясняется, с одной стороны, недостаточной предизвионностью расчета, с другой стороны, неточностью экспериментального нахождения ϵ . В работе ²²⁶ подчеркивается большая чувствительность величины ϵ к условиям ее определения из вязкости. 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 ²⁰⁵ проведено также мультипольное разложение в матричных элементах и найдены вклады отдельных членов *). Результаты расчета указывают на необходимость учета на расстояниях $R \lesssim 15a_0$ 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). При $R < 6a_0$ расходямость мультипольного ряда проявляется уже начиная со второго члена. Вклад

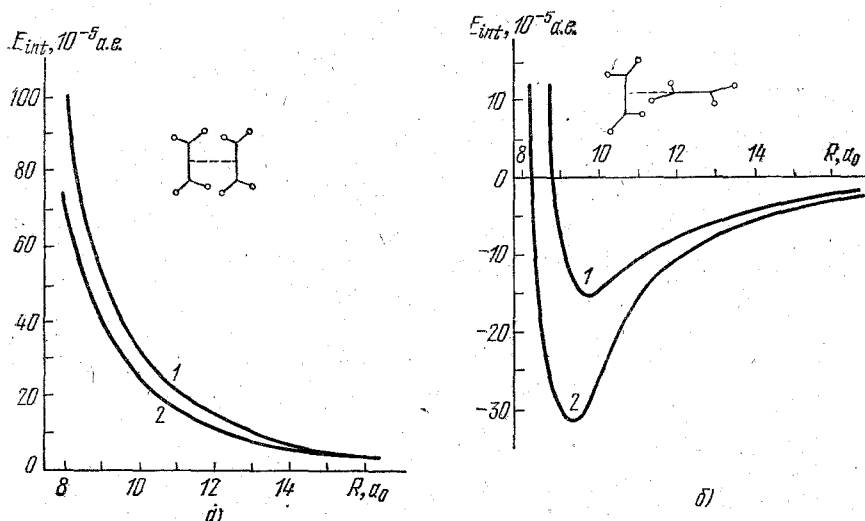


Рис. 4. Потенциальные кривые взаимодействия двух молекул этилена²⁰⁵.
Кривые 1 — $E(1)$, 2 — $E = E(1) + E(2)$.

обменных сил важен вплоть до $R \lesssim 10a_0$. Все эти выводы необходимо иметь в виду при проведении практических расчетов.

Отметим также, что проведенный в ²⁰⁵ расчет димера этилена полуэмпирическим методом CNDO привел к результатам, качественно противоположным расчету ab initio: устойчивой получилась конформация I. Это указывает на необходимость большой осторожности при применении полуэмпирических методов, апробированных для молекул, к задачам межмолекулярного взаимодействия.

За недостатком места мы не имеем возможности остановиться на статистических методах расчета ab initio потенциальных кривых, основанных на модели электронного газа. Подобный подход был впервые предложен и развит в работах Никулина и Гайдаенко ²²⁸⁻²²⁹ и модифицирован в дальнейшем Гордоном и Кимом ²³⁰⁻²³¹. Дальнейшие усовершенствования метода ²³²⁻²³³, учитывающие вклад дисперсионных взаимодействий, позволили с хорошей точностью рассчитать межмолекулярные потенциальные кривые димеров UF_6-UF_6 ²³⁴ и CH_4-CH_4 ²³⁵.

Авторы благодарны Н. Д. Соколову и А. В. Тулубу за полезные обсуждения ряда вопросов, затронутых в настоящем обзоре, а также Владимиру Колосу, Джону Маррелу, Петеру Шустеру и Паулю Вормеру за присылку препринтов и оттисков своих работ.

НИФХИ им. Л. Я. Карпова,
Москва
ИОА СО АН СССР, Томск

*) Подробное исследование влияния выбора различных базисных наборов на мультипольное разложение в I и II порядках теории возмущений содержится в последующей работе ²²⁷.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гиршфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бред Р. Молекулярная теория газов и жидкостей.— М.: ИЛ, 1961.
2. Torgrens I. M., Interatomic Potentials.— N. Y.: Academic Press, 1972.
3. Мэйсон Э., Сперлинг Т. Виральное уравнение состояния.— М.: Мир, 1972.
4. Лукреций К. О природе вещей. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. Ньютон И. Оптика.— М.; Л.: Госиздат, 1927.
6. Bosovich R. Teoria Philosophica Naturalis reducta ad unicum legem virium in natura existentium.— Vienna: 1758.
7. Reinganum M.— Ann. d. Phys., 1912, Bd. 38, S. 649.
8. Debye P.— Phys. Zs., 1912, Bd. 13, S. 295, 297.
9. Debye P.— Ibid., 1920, Bd. 21, S. 178.
10. Falkenhagen M.— Ibid., 1922, Bd. 23, S. 87.
11. Keesom W. H.— Ibid., 1921, Bd. 22, S. 129.
12. Wang S. C.— Ibid., 1927, Bd. 28, S. 663.
13. Eizenschitz R., London F.— Zs. Phys., 1930, Bd. 60, S. 491.
14. London F.— Ibid., Bd. 63, S. 245.
15. London F.— Zs. phys. Chem. Ser. B, 1930, Bd. 11, S. 222.
16. London F.— Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 8.
17. Jepsen D. W., Hirschfelder J. O.— J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1323.
18. Froman A.— Ibid., 1962, v. 36, p. 1490.
19. Dalgarno A., McCarroll R.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1956, v. 237, p. 383; v. 239, p. 413.
20. Kolos W., Wolniewicz L.— Rev. Mod. Phys., 1963, v. 35, p. 473.
21. Hirschfelder J. O., Meath W. J.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 3.
22. Born M., Oppenheimer J. R.— Ann. d. Phys., 1927, Bd. 84, S. 457.
23. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.
24. Давыдов А. С. Квантовая механика.— М.: Наука, 1973.
25. Kiselev A. A.— J. Phys. Ser. B, 1970, v. 3, p. 904.
26. Born M.— Nachr. Akad. Wiss. Gött., 1951, Bd. 1.
27. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул.— М.: Мир, 1969.
28. Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений.— Л.: Химия, 1976.
29. Kolos W., Wolniewicz L.— J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3663.
30. Wolniewicz L.— Ibid., 1966, v. 45, p. 515.
31. Kolos W.— Adv. Quant. Chem., 1970, v. 5, p. 99.
32. Pack R. T., Hirschfelder J. O.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 521.
33. Bunker P. R., Moss R.— Mol. Phys., 1977, v. 33, p. 417.
34. Роуз М. Поля мультиполей.— М.: ИЛ, 1957.
35. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля.— М.: Наука, 1970.
36. Buckingham A. D.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 107.
37. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам.— М.: Высшая школа, 1971.
38. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений.— М.: Атомиздат, 1973.
39. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
40. Каплан И. Г. Симметрия многоэлектронных систем.— М.: Наука, 1969.
41. Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам.— М.: Мир, 1966.
42. Kolos W.— Intern. J. Quant. Chem., 1967, v. 1, p. 169.
43. Dalgarno A., Davidson W. D.— Adv. Atom. and Mol. Phys., 1966, v. 2, p. 1.
44. Dalgarno A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 143.
45. Langhoff P. W., Karplus M.— In: The Padé Approximant in Theoretical Physics/Eds G. A. Baker, A. E. Kingston — N. Y.: Academic Press, 1970. — P. 41.
46. Langhoff P. W., Gordon R. G., Karplus M.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2126.
47. Адамов М. Н., Ребане Т. К., Балмаков М. Д.— Intern. J. Quant. Chem., 1969, v. 3, p. 13.
48. Балмаков М. Д., Тулуб А. В. Опт. и спектр., 1971, т. 31, с. 574.
49. Тулуб А. В., Балмаков М. Д.— ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 69.
50. Адамов М. Н., Балмаков М. Д., Тулуб А. В.— Опт. и спектр., 1972, т. 33, с. 1037.
51. Langhoff P. W., Corcoran C. T., Sims J. S., Weinhold F., Glover R. M.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1042.

52. Pack P. T.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 2091; 1976, v. 64, p. 1659.
53. Nesbet R. K.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1065.
54. Тулуб А. В.— Опт. и спектр., 1977, т. 42, с. 1052.
55. Margenau H., Kestner N. R. Theory of Intermolecular Forces.— N. Y.: Pergamon Press, 1971.
56. Casimir H. B., Polder D.— Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 360.
57. Крейн М. Г., Нудельман А. А. Проблема моментов Маркова и экстремальные задачи.— М.: Наука, 1973.
58. Margenau H.— Rev. Mod. Phys., 1939, v. 11, p. 1.
59. Bukta J. F., Meath W. J.— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 1409.
60. Агранович В. М. Теория экситонов.— М.: Наука, 1967.
61. Merrifield R. E.— J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 647.
62. Каплан И. Г., Плотников В. Г.— Хим. выс. энергий, 1967, т. 1, с. 507.
63. Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов.— М.: Наука, 1967.
64. Forster T., Fluoreszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.
65. Dexter D. L.— J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 836.
66. Галанин М. Д.— ЖЭТФ, 1955, т. 28, с. 485.
67. Verwey E. J., Overbeek J. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.— Amsterdam: Elsevier, 1948.
68. Casimir H. B., Polder D.— Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 360.
69. Aub M. R., Power E. A., Zienau S.— Phil. Mag., 1957, v. 2, p. 571.
70. McLachlan A. D.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1963, v. 271, p. 387.
71. Дзялошинский И. Е.— ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 1152.
72. Power E. A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 167.
73. Power E. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 10, p. 756.
74. Johnson R. E., Epstein S. T., Meath W. J.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1271.
75. Meath W. J., Hirschfelder J. O.— Ibid, 1966, v. 44, p. 3197, 3210.
76. Лифшиц Е. М.— ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 94.
77. Дзялошинский И. Е., Пятаевский Л. П.— ЖЭТФ, 1959, т. 36, с. 1797.
78. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Пятаевский Л. П.— УФН, 1961, т. 73, с. 331.
79. Дерягин Б. В., Абрикосова И. И., Лифшиц Е. М.— УФН, 1958, т. 64, с. 493.
80. Уинтертон Р.— УФН, 1971, т. 105, с. 307.
81. Tolansky S. Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films.— Oxford: 1948.
82. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами.— М.: Физматгиз, 1960.
83. Itoh T.— Rev. Mod. Phys., 1965, v. 37, p. 159.
84. Van Kampen N. G., Nijboer B. R. A., Schram K.— Phys. Lett. Ser. A, 1968, v. 26, p. 307.
85. Pack R.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 555.
86. Gomboroff L., Power E. A.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1966, v. 295, p. 476.
87. Meath W. J.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4519.
88. Chang T. Y.— Rev. Mod. Phys., 1967, v. 39, p. 911.
89. McLone R. R., Power E. A.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1965, v. 286, p. 573.
90. Stephen M. J.— J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 669.
91. Hutchinson D. A., Hamaka H. F.— Ibid., v. 41, p. 2006.
92. Power E. A.— Ibid., 1967, v. 46, p. 4297.
93. Philpott M. R.— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 87, p. 619.
94. McLone R. R., Power E. A.— Mathematica, 1964, v. 11, p. 91.
95. Harriman J. E., Twerdochlib M., Milleur M. B., Hirschfelder J. O.— Proc. Nat. Acad. Sci. US, June 1967, v. 57.
96. Milleur M. B., Curtiss L. A., Twerdochlib M., Hirschfelder J. O.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4261.
97. Makinson R. E., Turner J. S.— Proc. Phys. Soc. Ser. A, 1953, v. 66, p. 857.
98. Sternheimer R. M.— Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 951.
99. Corinaldesi E.— Nuovo Cimento, 1962, v. 25, p. 1190; 1963, v. 30, p. 105.
100. Hirschfelder J. O., Byers Brown W., Epstein S. T.— Adv. Quant. Chem., 1964, v. 1, p. 255.
101. Epstein S. T., Karl J. H.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4347.
102. Salem L.— Trans. Farad. Soc., 1965, v. 40, p. 150.
103. Jansen L.— Phys. Rev., 1967, v. 162, p. 63.
104. Byers Brown W.— Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 105.

105. Basilevsky M. V., Berenfeld M. M.— Intern. J. Quant. Chem., 1972, v. 6, p. 23, 555; 1974, v. 8, p. 467.
106. Van der Avoird A.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 3649.
107. Van der Avoird A.— Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 24.
108. Hirschfelder J. O.— Ibid., p. 326, 363.
109. Murrell J. N., Shaw G.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 31.
110. Musher J. I., Amos A. T.— Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 31.
111. Amos A. T., Musher J. I.— Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 149.
112. Amos A. T., Randić M., Williams D. R.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1965, v. 284, p. 566.
113. Murrell J. N., Musher J. I.— Ibid., p. 721.
114. Hirschfelder J. O., Silbey R.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2188.
115. Matsen F. A., Junker B. R.— J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1878.
116. Kirtman B.— Chem. Phys. Lett., 1968, v. 1, p. 631.
117. Kirtman B., Mowery R. L.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 1447.
118. Chipman D. M., Bowman J. D., Hirschfelder J. O.— Ibid., 1973, v. 59, p. 2830.
119. Chipman D. M.— Ibid., 1977, v. 66, p. 1830.
120. Murrell J. N., Shaw G.— Ibid., 1968, v. 49, p. 4731.
121. Kochanski E., Gauget J.— Mol. Phys., 1975, v. 29, p. 693.
122. Wahl A., Das G.— Adv. Quant. Chem., 1970, v. 5, p. 261.
123. Kolos W., Wolniewicz L.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2429; 1966, v. 45, p. 509; 1968, v. 48, p. 3672; 1969, v. 50, p. 3228.
124. Kolos W., Wolniewicz L.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 24, p. 457.
125. Kolos W.— Intern. J. Quant. Chem. Symp. (Ser. S), 1974, v. 8, p. 241.
126. Kolos W.— Intern. J. Quant. Chem., 1975, v. 9, p. 133.
127. Kolos W.— Ibid., 1976, v. 10, p. 217.
128. Kolos W.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 39, p. 416.
129. Löwdin P. O.— Rev. Mod. Phys., 1962, v. 34, p. 80.
130. Herring C.— Ibid., 1962, v. 34, p. 631.
131. Горьков Л. П., Пятаевский Л. П.— ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 822.
132. Herring C., Flicker H.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 362.
133. Alexander M. H., Salem L.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 430.
134. Смирнов Б. М., Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
135. Смирнов Б. М., Чибисов М. И.— ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 939.
136. Umanski S. Ya., Nikitin E. E.— Theor. Chim. Acta, 1969, v. 13, p. 91.
137. Думан Е. Л., Смирнов Б. М.— Опт. и спектр., 1970, т. 29, с. 423.
138. Смирнов Б. М.— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1017.
139. Овчинников А. А., Суханов А. Д.— ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 1092.
140. Комаров И. В., Славянов С. Ю.— ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 1368.
141. Дамбург Р. Я., Проппин Р. Х.— Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и тех. наук., 1968, № 1, с. 50.
142. Bates D. R., Reid R. H.— Adv. Atom. Mol. Phys., 1968, v. 4, p. 13.
143. Гершбах Д.— В кн. Исследования с молекулярными пучками.— М.: Мир, 1969.
144. Леонас В. Б., Калинин А. П.— УФН, 1977, т. 121, с. 561.
145. Mulliken R. S.— J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 600; 1952, v. 74, p. 811.
146. Murrell J. N., Teixeira-Dias J. J.— Mol. Phys., 1970, v. 19, p. 521.
147. Murrell J. N.— In: Orbital Theories of Molecules and Solids/Ed. N. H. March— Oxford: Clarendon Press, 1974.
148. Водородная связь/Под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского.— М.: Наука 1964.
149. Pimental G. C., McClellan A. L. The Hydrogen Bond.— San Francisco: 1960.
150. The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments/Ed. P. Schuster et al.— Amsterdam: North-Holland, 1976.
151. Соколов Н. Д.— ДАН СССР, 1947, т. 58, с. 611.
152. Соколов Н. Д.— ЖЭТФ, 1952, т. 23, с. 315, 392.
153. Соколов Н. Д.— УФН, 1955, т. 57, с. 205.
154. Bratoz S.— Adv. Quant. Chem., 1967, v. 3, p. 209.
155. Pimental G. F., McClellan A. L.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, v. 22, p. 347.
156. Joesten M. D., Schaad L. J. Hydrogen Bonding — N. Y.: Dekker, 1974.
157. Morokuma K., Iwata S., Lathan W. A.— In: The World of Quantum Chemistry/Ed. R. Daudel, B. Pullman.— Dordrecht: D. Reidel, 1974.— P. 277.
158. Schuster P.— Цитир. в ¹⁵⁰ сб.— P. 25.

159. Schuster P.—In: *Perspective in Quantum Chemistry and Biochemistry*/Ed. B. Pullman.—N. Y.: J. Wiley and Sons, 1977.—V. 11.
160. Whitton W. N., Byers Brown W.—*Intern. J. Quant. Chem.*, 1976, v. 10, p. 71.
161. Dalgarno A., Lynn N.—*Proc. Phys. Soc. Ser. A*, 1957, v. 70, p. 223.
162. Янке Е., Эмде Ф. Таблицы функций с формулами и кривыми.—М.: Физматгиз, 1959.
163. Dalgarno A., Stewart A. L.—*Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 1956, v. 238, p. 276.
164. Robinson P. D.—*Proc. Phys. Soc.*, 1958, v. 71, p. 828.
165. Dalgarno A., Lewis J. T.—*Proc. Phys. Soc. Ser. A*, 1956, v. 69, p. 57.
166. Brooks F. C.—*Phys. Rev.*, 1952, v. 86, p. 92.
167. Young R. H.—*Intern. J. Quant. Chem.*, 1975, v. 9, p. 47.
168. Эрдейи А. Асимптотические разложения.—М.: Физматгиз, 1962.
169. Kreek H., Meath W. J.—*J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 2289.
170. Dalgarno A., Davison W. D.—*Mol. Phys.*, 1967, v. 13, p. 479.
171. Davison W. D.—*J. Phys. Ser. B*, 1968, v. 1, p. 139.
172. Dalgarno A., Morrison I. H., Pengelly R. M.—*Intern. J. Quant. Chem.*, 1967, v. 1, p. 161.
173. Singh T. R., Kreek H., Meath W. J.—*J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 5565, v. 53, p. 412.
174. Kreek H., Pan Y. H., Meath W. J.—*Mol. Phys.*, 1970, v. 19, p. 513.
175. Pan Y. H., Meath W. J.—*Ibid.*, 1971, v. 20, p. 873.
176. O'Shea S. F., Meath W. J.—*Ibid.*, 1976, v. 31, p. 515.
177. Kin-Chue Ng, Meath W. J., Allnatt A. R.—*Ibid.*, 1976, v. 32, p. 177.
178. Claverie P.—*Intern. J. Quant. Chem.*, 1971, v. 5, p. 273.
179. Lekkerkerker H. N. W., Laidlaw W. G.—*J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 2953.
180. Löwdin P. O.—*J. Math. Phys.*, 1962, v. 3, p. 969; *Rev. Mod. Phys.*, 1963, v. 35, p. 702.
181. Бракнер Р. Теория ядерной материи.—М.: Мир, 1964.
182. Byers Brown W.—*Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 2, p. 105.
183. Amos A. T.—*Ibid.*, 1970, v. 5, p. 587.
184. Suzuki N., I'Haya Y. J.—*Ibid.*, 1975, v. 36, p. 666.
185. Chipman D. M.—*Ibid.*, 1976, v. 40, p. 147.
186. Chipman D. M., Hirschfelder J. O.—*J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, p. 2838.
187. Certain P. R., Hirschfelder J. O., Kolos W., Wolniewicz L.—*Ibid.*, 1968, v. 49, p. 24.
188. Hirschfelder J. O., Certain P. R.—*Intern. J. Quant. Chem. Ser. S*, 1968, v. 2, p. 125.
189. Magnasco V., Figari G., Battezzati M.—*Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 50, p. 138.
190. Van der Avoird A.—*Ibid.*, 1967, v. 1, p. 429.
191. Certain P. R.—*J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 35.
192. Certain P. R., Hirschfelder J. O., Epstein S. T.—*Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 4, p. 401.
193. Epstein J. H., Epstein S. T., Rosenthal C. M.—*Ibid.*, 1970, v. 6, p. 551.
194. Murrell J. N., Shaw G.—*Mol. Phys.*, 1967, v. 12, p. 475; 1968, v. 15, p. 325.
195. Conway A., Murrell J. N.—*Ibid.*, 1972, v. 23, p. 1143; 1974, v. 27, p. 873.
196. Murrell J. N., Varandas A. J. C.—*Ibid.*, 1975, v. 30, p. 223.
197. Jeziorski B., Van Hemert M.—*Ibid.*, 1976, v. 31, p. 713.
198. Epstein S. T., Johnson R. E.—*Chem. Phys. Lett.*, 1968, v. 4, p. 602.
199. Piela L.—*Intern. J. Quant. Chem.*, 1971, v. 5, p. 85.
200. Daudey J. P., Claverie P., Malrieu J. P.—*Ibid.*, 1974, v. 8, p. 1.
201. Daudey J. P., Malrieu J. P., Rojas O.—*Ibid.*, p. 17.
202. Daudey J. P.—*Ibid.*, p. 29.
203. Каплан И. Г., Родимова О. Б.—*Теор. и эксп. химия*, 1974, т. 10, с. 3.
204. Wormer P. E. S., Van Berkel T., Van der Avoird A.—*Mol. Phys.*, 1975, v. 29, p. 1181.
205. Wormer P. E. S., Van der Avoird A.—*J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3326.
206. Слэтер Дж. Электронная структура молекул.—М.: Мир, 1965.
207. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул.—М.: Мир, 1972.
208. Kaplan I. G., *Symmetry of Many-Electron Systems*.—N. Y.; L.: Academic Press, 1975.—Ch. VIII. Раздел 8.11, добавленный в английском переводе книги 40.

209. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии.— М.: Наука, 1976.
210. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии.— М.: Мир, 1972.
211. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate Molecular Orbital Theory.— N. Y.: McGraw-Hill, 1970.
212. Murrell J. N., Harget A. J. Semi-empirical Selfconsistent Field Molecular Orbital Theory of Molecules.— L.: Wiley-Interscience, 1972.
213. Clementi E.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 3842, 3851; 1967, v. 47, p. 2323.
214. Morokuma K., Pedersen L.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3275.
215. Schuster P., Jakubetz W., Marius W.— Topics in Current Chem., 1975, v. 60, p. 1.
216. Schuster P., Lischka H., Beyer A.— In: Progress in Theoretical Organic Chemistry — Amsterdam: Elsevier, 1976.— V. 7.
217. Kestner N. R.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 252.
218. Meukier A., Levy B., Bertier G.— Theor. Chim. Acta, 1973, v. 29, p. 49.
219. Johansson A., Kollman P., Rothenberg S.— Ibid., p. 167.
220. Diercksen G. F. H., Kramer W. P., Roos B. O.— Ibid., 1975, v. 36, p. 249.
221. Murthy A. S. N., Rao C. N. R.— J. Mol. Struct., 1970, v. 6, p. 253.
222. Kollman P. A., Allen L. C.— Theor. Chim. Acta, 1970, v. 18, p. 399.
223. Kutzelnigg W.— Topics in Current Chem., 1973, v. 41, p. 31.
224. Kutzelnigg W. In: Modern Theoretical Chemistry/Ed. H. F. Schaefer.— N. Y.: Plenum Press, 1977.— V. 3.
225. Lischka H.— J. Am. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 4761.
226. Flynn L. W., Thodos G.— Am. Inst. Chem. Eng. J., 1962, v. 8, p. 362.
227. Mulder F. M., Hemert M., Wormer P. E., Van der Avoird A.— Theor. Chim. Acta, 1977, v. 46, p. 39.
228. Някулин В. К.— ЖТФ, 1970, т. 41, с. 41.
229. Gaydaenko V. I., Nikulin V. K.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 360.
230. Gordon R. G., Kim Y. S.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3122.
231. Kim Y. S., Gordon R. C.— Ibid., 1974, v. 60, p. 1842, 4323; v. 61, p. 1.
232. Cohen J. S., Pack R. T.— Ibid., v. 61, p. 2372.
233. Preston R. K., Pack R. T.— Ibid., 1977, v. 66, p. 2480.
234. Schneider B., Boring A. M., Cohen J. S.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, p. 577.
235. Tabiesz G. C.— Ibid., 1977, v. 52, p. 125.
236. Bukta J. F., Meath W. J.— Mol. Phys., 1974, v. 27, p. 1235.