

М. Г. ВЕСЕЛОВ и М. Н. АДАМОВ

**КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
ВОДОРОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ**

(Представлено академиком В. А. Фоком 5 II 1947)

1. Квантовомеханические способы расчета поляризуемости атомов и молекул основаны на применении стационарной теории возмущения. В силу известного соотношения между энергией E поляризации системы во внешнем поле и напряженностью \mathcal{E} этого поля

$$E = -\frac{\alpha}{2} \mathcal{E}^2 \quad (1)$$

вычисление поляризуемости α сводится к вычислению поправки E_2 второго приближения к энергии.

Обычные формулы теории возмущений приводят к следующему выражению для поляризуемости в одном из главных направлений q :

$$\alpha_q = 2 \sum_k \frac{|(k|p_q|0)|^2}{E_k - E_0} + 2 \int \frac{|(E|p_q|0)|^2}{E - E_0} dE. \quad (2)$$

Здесь 0 и k обозначают основное и возбужденное состояния системы, $(k|p_q|0)$ — соответствующий матричный элемент дипольного момента в направлении q и суммирование в первом члене производится по всем дискретным состояниям. Наличие сплошного спектра приводит к добавлению второго слагаемого в виде интеграла.

Вычисление матричных элементов в формуле (2) требует знания волновых функций всех стационарных состояний (включая и сплошной спектр), допускающих дипольные переходы в основное состояние.

Это трудно выполнимое требование можно обойти, применяя в теории возмущений вариационный метод. Если волновую функцию невозмущенного состояния обозначить через ψ_0 и поправку первого приближения представить в виде произведения $\psi_0 \cdot f$, то f может быть определена из следующего вариационного начала:

$$\delta \int \psi_0^2 \left\{ (V - E_1) f + \frac{1}{4} (\text{grad } f)^2 \right\} d\tau = 0. \quad (3)$$

Здесь V означает оператор энергии возмущения, E_1 — поправку первого приближения к энергии, вычисленную с помощью предварительно определенной ψ_0 . Минимальное значение вариационного интеграла равняется половине поправки E_2 и, следовательно, согласно (1), определяет поляризуемость рассматриваемой системы.

Вариационная задача (3) решается приближенно способом Ритца, и вычисленное значение поляризуемости зависит от удаи выбора

варьируемого выражения для f . На результаты расчета сильно влияет, так же как и при пользовании формулой (2), точность определения функции ψ_0 , обычно известной лишь приближенно.

2. Первый квантовомеханический расчет поляризуемости молекулы водорода был выполнен Мровка (1) по формуле (2). Его вычисления привели к ошибочному результату: поляризуемость водорода оказалась наименьшей в направлении линии, соединяющей ядра атомов. Этот результат противоречит распространенной классической теории атомарных диполей Зильберштейна, что дало повод Стюарту (2) высказать заключение о наличии двух эффектов, определяющих анизотропию поляризуемости: индукционного классического и гомеопольярного квантовомеханического.

Экспериментальные данные о поляризуемости молекулы водорода, основанные на измерениях показателя преломления и степени депolarизации рассеянного света, позволяют определить среднюю поляризуемость и абсолютное значение анизотропии. Следовательно, вопрос о форме эллипсоида поляризуемости — является ли он удлиненным или сплюснутым — экспериментально не решается. Поэтому ошибочный результат Мровка получил широкое распространение. Так, например, несмотря на опровергающие его расчеты Гиршфельдера (3) и Истхоупа (4) (мы опускаем здесь работу Стинсхольта (5), в вычислениях которого, несомненно, допущена ошибка), Уонг (6) и Денбай (7) в своих исследованиях, посвященных разработке аддитивной схемы поляризуемости молекул, принимают для связи Н—Н тот же неверный знак анизотропии.

Правда, вычисления Истхоупа и, особенно, более обширные расчеты Гиршфельдера привели к слишком малой по сравнению с опытом анизотропии и потому могли считаться недостаточно убедительными.

Гиршфельдер применял в своих вычислениях вариационный метод. В качестве волновой функции невозмущенного состояния он пользовался гомеопольярной функцией Гейтлера — Лондона с улучшениями Уонга и Розена. Полученные им в различных вариантах значения анизотропии лежат в пределах от 5 до 20% от экспериментального значения.

3. Неудовлетворительность результатов Гиршфельдера следует отнести на счет гомеопольярной функции Гейтлера — Лондона.

Можно надеяться улучшить теоретическое значение анизотропии путем введения ионных членов в волновую функцию невозмущенного состояния молекулы. Исходя из этого предположения, мы произвели расчет главных значений поляризуемости молекулы водорода, пользуясь вариационным началом (3) и приняв в качестве ψ_0 следующее выражение:

$$\psi_0 = N \{ \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1) + c[\psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2)] \}. \quad (4)$$

Как обычно, буквами a и b обозначены ядра атомов, цифрами 1 и 2 — координаты электронов, N — нормировочный множитель, c — множитель, определяющий вес ионных членов; ψ_a и ψ_b — одноэлектронные атомные функции вида e^{-Zr_a} и e^{-Zr_b} .

По вычислениям Вейнбаума (8), минимум энергии молекулы, описываемой функцией (4), получается равным 4eV при $Z = 1,193$, $c = 0,256$ и междуядерном расстоянии $R = 1,42^*$.

* Мы пользуемся атомной единицей длины $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см и, соответственно, атомной единицей поляризуемости $a_0^3 = 1,48 \cdot 10^{-25}$ см³.

Если вариацию интеграла (3) с помощью интегрирования по частям выразить через вариацию f , то, в силу произвольности δf , можно получить дифференциальное уравнение

$$-\frac{1}{2} \psi_0 \Delta f - (\text{grad } \psi_0 \cdot \text{grad } f) + (V - E_1) \psi_0 = 0. \quad (5)$$

Решения этого уравнения в простейших случаях позволяют нам несколько ориентироваться при выборе подходящего выражения для f . В случае водородоподобного атома, обладающего зарядом Z ядра и помещенного в однородное электрическое поле напряженностью \mathcal{E} в направлении q , уравнение (5) имеет точное решение

$$f = \frac{\mathcal{E}}{Z^2} q + \frac{\mathcal{E}}{2Z} r q. \quad (6)$$

В случае двухэлектронного атома в основном состоянии, описываемом водородоподобными функциями, решение уравнения (5) будет просто суммой решений (6), написанных для каждого электрона.

Таблица 1

	α_{\parallel}	α_{\perp}	α_0	$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$
По Гиршфельдеру	5,1	4,9	5,0	0,2
По Истхоупу	4,9	4,0	4,3	0,9
По (4) и (7)	6,3	4,8	5,3	1,5
Эксперимент	6,5	5,0	5,5	1,5

Подобное выражение мы приняли и в наших вычислениях, подставляя в вариационное начало (3) f в форме

$$f = a \mathcal{E} (q_1 + q_2) + b \mathcal{E} (r_1 q_1 + r_2 q_2) \quad (7)$$

и варьируя коэффициенты a и b . Эта форма поправки, наряду с другими выражениями, состоящими из различных комбинаций r и q , применялась и другими авторами.

Окончательные результаты вычислений приведены в табл. 1 наряду с результатами Гиршфельдера, Истхоупа и экспериментальными данными. Последние получены нами путем пересчета данных, приведенных в статье Денбая (7), с учетом исправленного знака анизотропии. В таблице α_{\parallel} и α_{\perp} означают продольную и поперечную поляризуемость и α_0 —среднюю поляризуемость.

Соответствующие значения параметров a и b в (7) таковы:

$$a_{\parallel} = 1,493, \quad b_{\parallel} = 0,125, \quad a_{\perp} = 0,793, \quad b_{\perp} = 0,507.$$

4. Сравнение данных таблицы показывает, что результаты нашего расчета почти совпадают с опытными значениями. Должно признать, что теоретические значения оказались лучшими, чем можно было ожидать, учитывая некоторую грубость описания молекулы функцией (4), дающей лишь 85% экспериментального значения энергии химической связи*.

* После написания настоящей статьи мы ознакомились с работой Мулликена (8), в которой по дисперсионной формуле (2) получены для поляризуемости молекулы водорода совпадающие с опытами результаты. Правда, в вычислениях матричных элементов используются неортогональные функции, что может вызвать законные возражения.

Сформулируем некоторые выводы, представляющие интерес с точки зрения истолкования поляризуемости молекул на языке наглядных химических понятий. Характерная особенность квантовомеханического метода Гейтлера—Лондона на этом языке выражается как наличие переходной структуры электронного облака, приводящей к обменному интегралу. В нашем случае влияние переходной структуры прежде всего сказывается в значительном уменьшении поляризуемости во всех направлениях по сравнению с поляризуемостью двух отдельных атомов (по квантовомеханическим вычислениям для водорода последняя равняется 9 ат. ед.). Это уменьшение различно в разных направлениях, т. е. имеет следствием некоторую слабую анизотропию поляризуемости.

В случае отдельной изолированной связи главная часть анизотропии обусловлена наличием ионных структур электронного облака. В случае молекулы водорода мы имеем дело с ионными состояниями, не приводящими к полярности связи, но несомненно, что предыдущий вывод тем более справедлив в случае полярных структур.

На основании наших результатов можно заключить, что приближенные волновые функции, применяемые в настоящее время в теории химической связи, позволяют получить удовлетворительное объяснение поляризационных свойств отдельной связи. Это, в свою очередь, повидимому, делает практически возможным теоретический расчет поляризуемости сложных молекул на основе эмпирически доказанной аддитивности эллипсоидов поляризуемости отдельных связей.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступило
5 II 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Mrowka, Z. Phys., 76, 300 (1932). ² Н. А. Stuart, Molekülstruktur, 1934.
³ J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 3, 555 (1935). ⁴ С. Е. Easthope, Proc. Camb. Phil. Soc., 31, 240 (1936). ⁵ G. Steensholt, Z. Phys., 93, 420 (1935).
⁶ S. N. Wang, J. Chem. Phys., 7, 1012 (1939). ⁷ K. G. Denbigh, Trans. Farad. Soc., 36, 936 (1940). ⁸ S. Weinbaum, J. Chem. Phys., 1, 593 (1933) ⁹ R. F. Muliken, Reports on Progress in Physics, 8 (1942).