

М. Н. АДАМОВ

РАСЧЕТ ПРОИЗВОДНОЙ ОТ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ВОДОРОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПО МЕЖДУЯДЕРНОМУ РАССТОЯНИЮ

(Представлено академиком В. А. Фоком 19 VII 1948)

М. Г. Веселовым и автором был опубликован вариационный расчет тензора поляризуемости водородной молекулы ⁽¹⁾. Для описания основного состояния молекулы в этом расчете применялась волновая функция, содержащая наряду с гомеопольярной частью два ионных члена с весом, вычисленным Вейнбаумом ⁽²⁾. Благодаря учету ионных структур электронного облака молекулы вычисленные значения средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости совпали с опытными данными.

В теории комбинационного рассеяния света важную роль играют производные от поляризуемости по нормальным координатам. Подобно самой поляризуемости, ее производная по нормальной координате является тензором. Плачек ⁽³⁾ показал, что задача определения интенсивности и поляризации линий комбинационного спектра молекулы сводится к вычислению этого тензора.

Теоретический расчет производной от поляризуемости водородной молекулы по междуядерному расстоянию важен сам по себе, поскольку для этой простейшей молекулы он может быть выполнен достаточно точно. Кроме того, такой расчет существенен и для теории поляризуемости сложных молекул, в которых имеются двухэлектронные связи.

Действительно, на ряде примеров подтвердилось предположение М. В. Волькенштейна о наличии тензорной аддитивности не только для поляризуемости отдельных валентных связей, но и для производных по поляризуемости по нормальным координатам ⁽⁴⁾.

Вышеупомянутый вариационный расчет ⁽¹⁾ привел к формуле, выражающей поляризуемость α через междуядерное расстояние R и параметры волновой функции (эффективный заряд Z и коэффициент c при ионных членах).

В настоящей статье мы воспользовались этой формулой для вычисления производной по междуядерному расстоянию. При этом нами была учтена не только явная зависимость поляризуемости от расстояния между ядрами, но и зависимость ее через параметры волновой функции, т. е. мы вычисляли полную производную от поляризуемости следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dR} = \frac{\partial\alpha}{\partial R} + \frac{d\alpha}{dZ} \frac{dZ}{dR} + \frac{d\alpha}{dc} \frac{dc}{dR}. \quad (1)$$

Поскольку производные от параметров волновой функции Вейнбаума могут представлять интерес и для некоторых других задач, в табл. 1 даны вычисленные нами значения этих производных.

Таблица 1

$\frac{dZ}{dR}$	$\frac{dc}{dR}$	$\frac{d\alpha}{dR}$	$\frac{d\alpha}{dZ} \frac{dZ}{dR}$	$\frac{d\alpha}{dc} \frac{dc}{dR}$	$\frac{d\alpha}{dR}$	
- 0,223	- 0,010	3,041	3,852	- 0,056	6,837	для $\alpha = \alpha_{\parallel}$
		0,319	3,178	- 0,002	3,495	для $\alpha = \alpha_{\perp}$

Здесь α_{\parallel} — поляризуемость в направлении, параллельном оси молекулы, и α_{\perp} — поляризуемость в перпендикулярном направлении.

Все величины даны в атомных единицах, причем мы принимали борковский радиус равным 0,529 Å.

При расчете по формуле (1) выяснилось влияние на поляризуемость изменения отдельных параметров волновой функции при изменении расстояния между ядрами. Из табл. 1 видно, что изменение эффективного заряда ядер очень сильно влияет на поляризуемость, между тем как изменение коэффициента при ионных членах почти не сказывается.

Следует отметить, что производные от главных значений тензора поляризуемости оказались положительными, и что производная от продольной поляризуемости больше, чем производная от поперечной.

К таким же знакам производных от поляризуемостей водородной молекулы приводит предложенная М. В. Волькенштейном оценка ⁽⁵⁾, для которой существенно, что электронное возбуждение разрыхляет связь.

Мы также вычислили степень деполяризации линий комбинационного спектра водородной молекулы по известной формуле:

$$\rho = \frac{6 \left(\frac{dx_{\parallel}}{dR} - \frac{dx_{\perp}}{dR} \right)^2}{5 \left(\frac{d\alpha_{\parallel}}{dR} + 2 \frac{d\alpha_{\perp}}{dR} \right)^2 + 7 \left(\frac{d\alpha_{\parallel}}{dR} - \frac{d\alpha_{\perp}}{dR} \right)^2}$$

для наших значений производных от поляризуемостей и для значений этих производных, полученных Гиршфельдером ⁽⁶⁾ без учета ионных структур.

Для этой величины известно экспериментальное значение; правда, оно не очень надежно, поскольку измерение столь малой деполяризации весьма затруднительно. Результаты приведены в табл. 2. Кроме того, приводится оценка производной от средней поляризуемости α , полученная Беллом ⁽⁷⁾ путем сравнения рефракций водорода и дейтерия.

Таблица 2

	$\frac{d\alpha_{\parallel}}{dR}$	$\frac{d\alpha_{\perp}}{dR}$	$\frac{d\alpha}{dR}$	$\frac{d\alpha_{\parallel}}{dR} - \frac{d\alpha_{\perp}}{dR}$	ρ
Гиршфельдер	3,9	2,9	3,2	1,0	0,01
Автор	6,8	3,5	4,6	3,3	0,06
Белл	—	—	6,0	—	—
Эксперимент	—	—	—	—	0,05

Сравнение результатов показывает, что учет ионных структур имеет следствием значительное увеличение вычисленной анизотропии производной от поляризуемости (по сравнению с расчетом Гиршфельдера, не учитывающего ионных структур).

Степень деполяризации линий комбинационного спектра водородной молекулы при наших значениях производных от поляризуемостей согласуется с экспериментальной величиной.

Главный вывод заключается в том, что важность учета ионных структур электронного облака проявляется не только при вычислении поляризуемости, но и при вычислении ее производной по междядерному расстоянию. В случае молекулы водорода мы имеем дело с ионными структурами, не приводящими к полярной связи Н—Н. Здесь гомеополлярная связь рассматривается как отчасти ионная с альтернирующей полярностью.

Наш основной вывод о необходимости надлежащего учета ионных структур в теории поляризуемости должен быть тем более справедлив для полярных связей.

Выражаю благодарность проф. М. В. Волькенштейну за ценные указания в процессе работы.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступило
14 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Г. Веселов и М. Н. Адамов, ДАН, **57**, 235 (1947). ² S. Weinbaum, J. Chem. Phys., **1**, 593 (1933). ³ Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков—Киев, 1935. ⁴ М. В. Волькенштейн, ДАН, **32**, 185 (1941); ЖЭТФ, **11**, 642 (1941). ⁵ М. В. Волькенштейн, ЖЭТФ, **18**, 74 (1948). ⁶ J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **3**, 555 (1935). ⁷ R. Bell, Trans. Farad. Soc., **33**, 422 (1942).