

И. Г. Каплан

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Физическая интерпретация,
компьютерные расчеты
и модельные потенциалы

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials

Ilya G. Kaplan

Universidad Nacional Autónoma de México, México



John Wiley & Sons, Ltd

И. Г. Каплан

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Физическая интерпретация,
компьютерные расчеты
и модельные потенциалы

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук Д. С. Безрукова
и канд. физ.-мат. наук И. Г. Рябинкина

под редакцией
профессора, доктора физ.-мат. наук
Н. Ф. Степанова

2-е издание (электронное)



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2014

УДК 544:004.9
ББК 24.5в6
К20

Каплан И. Г.

К20 Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы [Электронный ресурс] / И. Г. Каплан ; пер. с англ. — 2-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 397 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2655-6

Книга, написанная нашим соотечественником, профессором Автономного национального университета Мехико, содержит описание взаимодействий между молекулами на больших, средних и малых расстояниях, а также в многоэлектронных системах. Некоторые теоретические построения опубликованы впервые. Дан сравнительный анализ модельных потенциалов, используемых в современных квантово-химических расчетах и при компьютерном моделировании в физике, химии и молекулярной биологии. Рассмотрены многочастичные системы, для которых характерна неаддитивность силовых эффектов. В приложении приведены сведения из теории групп, векторного и тензорного исчисления и обзор методов неэмпирического исследования многоэлектронных систем.

Для химиков, молекулярных физиков и молекулярных биологов — научных сотрудников, преподавателей и студентов.

УДК 544:004.9
ББК 24.5в6

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И. Г. Каплан ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 394 с. : ил. — ISBN 978-5-94774-939-7.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

Copyright © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.
The Atrium, Southern Gate, Chichester.
West Sussex PO19 8SQ, England.
All Rights Reserved. Authorized translation
from the English language edition published
by John Wiley & Sons, Ltd.
This EBook published under license
with the original publisher
John Wiley & Sons, Ltd.

© Перевод на русский язык, БИНОМ.
Лаборатория знаний, 2012

ISBN 978-5-9963-2655-6

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Межмолекулярные взаимодействия играют существенную роль в природе. Их роль не менее, а подчас и заметно более существенна, чем тех взаимодействий, которые приводят к образованию химических связей. Тем не менее в квантовой химии интерес к проблемам, связанным с влиянием межмолекулярных взаимодействий, долгое время был в тени, поскольку основное внимание уделялось собственно молекулярным системам либо твердотельным системам, то есть системам, для которых межмолекулярные взаимодействия можно было, как правило, учитывать как некие более слабые дополнительные взаимодействия на основе различных вариантов теории возмущений.

За последние годы задачи, связанные с учетом влияния межмолекулярных взаимодействий, приобрели новое звучание, что было обусловлено как быстрым внедрением расчетных методов, применяемых при анализе биологически важных систем на молекулярном уровне и процессов с их участием, так и с задачами бурно развивающихся нанохимии и других новых областей науки, а также развитием новых технологий, основанных на использовании наносистем. Теоретические представления во всех этих областях в существенной степени связаны с уровнем развития теории межмолекулярных взаимодействий, а серьезные расчетные результаты могут быть получены только на основе используемых в этой теории методов.

Годы идут, теоретические представления и расчетные методы, как, впрочем, и экспериментальные методы, развиваются, что приводит к необходимости своевременного обновления общих представлений о состоянии развития того или иного раздела науки в монографической литературе. К сожалению, на сегодняшний день монографическая и учебная литература на русском языке по существу ограничена первым изданием монографии выдающегося специалиста в этой области профессора И. Г. Каплана «Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий» (М.: Наука, 1982). Каплан внес заметный вклад в развитие теории межмолекулярных взаимодействий. Его работы за последние 20 лет отвечают самым современным тенденциям развития учения о межмолекулярных взаимодействиях. Во время работы в Автономном национальном университете Мехико им была подготовлена новая версия монографии о межмолекулярных взаимодействиях, существенно расширенная и дополненная изложением современных идей и методов и их иллюстрацией результатами конкретных расчетов. Книга была издана на английском языке в 2006 г. из-

дательством John Wiley & Sons Ltd. Перевод этой книги на русский язык¹⁾ и предлагается вниманию читателя. Очень важно, что при подготовке русской версии книги автор принимал активное и деятельное участие, им прочитан перевод еще в рукописном варианте и внесены дополнения, необходимые для улучшения текста в целом.

В новом издании нашли достойное отражение появившиеся за последние годы применительно к задачам теоретического изучения межмолекулярных взаимодействий методы квантовой химии и так называемые комбинированные методы, учитывающие ближайшие взаимодействия на основе неэмпирических методов квантовой химии, а взаимодействия более удаленных частей системы — на основе методов молекулярной механики. Введены современные представления о роли многочастичных взаимодействий; в качестве примеров рассмотрены взаимодействия в кластерах металлов и кластерах щелочноземельных элементов. Существенно расширены разделы о модельных потенциалах, в частности получаемых подгонкой к неэмпирическим потенциальным поверхностям и к экспериментальным данным. Детально обсуждены современные общие методы оптимизации, используемые при нахождении модельных потенциалов. Каждую главу сопровождает обширный список научных публикаций.

Книгу отличает ясный и весьма четкий язык, внимательное отношение к терминологии; изложение цитируемых в книге трудных теоретических проблем вполне может быть доступным даже для тех читателей, кто только начинает входить в данную область. Об этом свидетельствуют и те весьма высокого уровня отзывы, которые получило издание на английском языке сразу же по публикации.

Эта книга, несомненно, найдет широкий круг читателей не только среди специалистов — химиков, физиков и биологов, но и среди аспирантов и студентов как очень содержательное и доступное для изучения изложение непростой науки — теории межмолекулярного взаимодействия.

Н.Ф. Степанов

Москва

¹⁾ Главы 1, 3, 5 и приложение 3 переведены Д.С. Безруковым, главы 2, 4, приложения 1, 2 и предисловие — И.Г. Рябинкиным.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне очень приятно, что книга, которую я написал, работая в Автономном национальном университете Мехико, переведена на русский язык и будет издана в России. В России прошла большая часть моей научной жизни. Здесь я сформировался как ученый, вначале — в школе академика Льва Давидовича Ландау (Дау). Я был аспирантом одного из первых его учеников Александра Соломоновича Компанейца, регулярно посещал теоретический семинар Дау, сдавал экзамены его знаменитого теорминимума (первый экзамен полагалось сдавать самому Дау). Потом много лет работал в Обнинском филиале физико-химического института им. Л. Я. Карпова, тесно сотрудничая с Институтом химической физики РАН имени Н. Н. Семенова.

Свободная от догм мексиканская научная атмосфера, а, возможно, и горный воздух (Мехико расположен на высоте 2200 м над уровнем моря) очень благоприятны для занятий наукой. Достаточно вспомнить, что идеи кибернетики зародились у Норберта Винера во время его горных прогулок с мексиканским физиологом Артуро Розенблютом, когда Винер в 1940-е годы многократно посещал Мексику. А его знаменитая “Кибернетика” также была написана в Мексике.

Изданные еще в Советском Союзе две мои предыдущие книги [И. Г. Каплан, Симметрия молекулярных систем. — М.: Наука, 1969] и [И. Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. — М.: Наука, 1982] широко использовались и сейчас используются как в научных исследованиях (судя по многочисленным цитированиям), так и в преподавании в университетах и институтах страны. Я надеюсь, что и эта книга будет полезна широкому кругу читателей России — физикам, химикам и молекулярным биологам.

При написании книги учтены последние достижения в области теории межмолекулярных взаимодействий и квантово-химических методов расчета. Я старался сделать книгу как можно более доступной для широкого круга читателей без ущерба в строгости изложения. Для читателя, не очень изощренного в математике, в приложении 2 приведены необходимые сведения из векторного и тензорного анализа, а также основные сведения из теории групп. Математические разделы предназначены не только для справок, т. е. для читателя что-то забывшего, но и для читателей, никогда эти курсы не посещавших.

В наш век компьютерных программ многие пользователи незнакомы с идеями и пределами применимости используемых методов. В приложении 3 крат-

ко изложены современные методы расчета многоэлектронных систем. Фактически, это изложение квантовой химии, сжатое до 40 книжных страниц.

Для настоящего издания я исправил все замеченные опечатки и неточности английского оригинала, а также добавил ряд новых ссылок (в списке литературы отмечены звездочкой) и замечаний (в виде сносок).

Я хотел бы поблагодарить проф. Николая Федоровича Степанова не только как редактора перевода, но и как человека, без которого эта книга не была бы издана в России. Я также благодарен переводчикам книги канд. физ.-мат. наук Дмитрию Безрукову и канд. физ.-мат. наук Илье Рябинкину за их большой и ответственный труд по переводу книги.

Илья Г. Каплан

Мехико,
9 мая 2008 года

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Предмет обсуждения данной книги – межмолекулярные взаимодействия – важен как в физике, так и в химии и молекулярной биологии. Межмолекулярные взаимодействия ответственны за существование в природе жидкостей и твердых тел. Они определяют физические и химические свойства газов, жидкостей и кристаллов, устойчивость химических комплексов и биологических соединений. Такая универсальность проистекает из универсальности законов квантовой механики, на которых основана теория межмолекулярных взаимодействий. Атомы, молекулы и кристаллы подчиняются одним и тем же квантово-химическим закономерностям.

Зачастую в книгах по квантовой механике теория межмолекулярных взаимодействий сводится к обсуждению поведения атом-атомных взаимодействий на больших расстояниях и введению дисперсионных сил, а во многих учебниках не рассматриваются даже дисперсионные силы. Физики относят межмолекулярные силы к химическим взаимодействиям, которые должны рассматриваться в контексте квантовой химии. Однако в книгах по квантовой химии межмолекулярным силам также не уделяется должного внимания.

В настоящей книге представлено подробное качественное описание различных типов межмолекулярных сил на больших, промежуточных и малых расстояниях (гл. 1 и 2). Впервые в монографической литературе анализируется температурная зависимость дисперсионных сил. Показано, что при конечной температуре известная асимптотическая формула Казимира–Польдера для вычисления дисперсионной энергии справедлива только в узком диапазоне расстояний. Я попытался представить материал таким образом, чтобы он был понятен широкому кругу читателей, но без чрезмерного упрощения. В гл. 3 обсуждаются методы количественного вычисления межмолекулярных взаимодействий и представлены современные достижения в этой области. Эта глава будет полезной исследователям, проводящим компьютерные расчеты многоэлектронных систем.

В книге обсуждаются и другие не менее интересные и важные аспекты строения материи. Глава 4 посвящена проявлениям неаддитивных эффектов и многочастичным силам, ответственным за эти эффекты. Самая большая пятая глава вобрала в себя более 50 модельных потенциалов, используемых для обработки экспериментальных данных и для компьютерного моделирования в различных областях физики, химии и молекулярной биологии. Насколько

мне известно, это самый полный перечень модельных потенциалов, опубликованный за последние 30 лет. Я также включил в гл. 5 специальный раздел, в котором описаны широко используемые в настоящее время методы глобальной оптимизации: метод моделированного отжига, метод уравнения диффузии, метод прыжков по бассейнам и генетический алгоритм.

Моя предыдущая книга «Теория межмолекулярных взаимодействий» (М.: Наука, 1982) до сих пор активно цитируется в научной литературе и используется во многих университетах в качестве учебника. Однако за последние 20 лет было разработано множество новых методов, а также получены новые теоретические и экспериментальные результаты. Это привело к пересмотру некоторых общепринятых концепций в этой области. Новая книга не просто обновленное издание: она существенно более полна и написана в другом методологическом ключе.

Значительные усилия были предприняты мною с тем, чтобы данная книга была самодостаточна для читателя. Весь необходимый математический аппарат, включающий векторное и тензорное исчисления, а также элементы теории групп, приведен в приложении 2. Основные методы, используемые в квантовых вычислениях многоэлектронных систем представлены в приложении 3. В этом приложении я не только обсуждаю основные идеи вычислительных методов, но и даю критический обзор современных достижений; в частности, это относится к быстро развивающейся теории функционала плотности. Приложение 3 может помочь читателям, которые используют в своих исследованиях современные программные комплексы, усвоить основные принципы применяемых методов.

Я хотел бы выразить свою благодарность Исааку Берсукеру, Гжегожу Халашиньскому, Франсу ван Дуиневельдту, Сергею Фомину, Дэвиду Гриеру, Борису Ивлееву, Виму Клопперу, Евгению Крячко, Каро Микаэлян, Дэвиду Мулэ, Борису Плахутину, Андрею Чугрееву, Анатолию Титову и Виктору Тугучеву за предоставленные препринты и оттиски их публикаций, а также за полезные обсуждения различных аспектов межмолекулярных взаимодействий. Особо я хотел бы поблагодарить свою супругу Ларису за ее неиссякаемое терпение и постоянную поддержку.

Илья Г. Каплан

Мехико,
июнь 2005 года

1.1 Предмет межмолекулярных взаимодействий и его особенности

Переоценить роль межмолекулярных сил¹⁾ в природе чрезвычайно сложно. Достаточно сказать, что само существование жидкостей и твердых тел обязано межмолекулярным взаимодействиям. В отсутствие межмолекулярных взаимодействий наш мир представлял бы собой однородный идеальный газ.

Знание физической природы межмолекулярных взаимодействий требуется при решении широкого класса задач физики, химии и биологии. Термодинамические свойства газов и жидкостей, их кинетические характеристики (коэффициенты теплопроводности, диффузии и т. д.) определяются характером межмолекулярных взаимодействий. Межмолекулярные силы в значительной степени определяют свойства кристаллов, в частности, их равновесную структуру, энергию связи, фононный спектр и т. д.

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают образование сложных химических комплексов типа комплексов с переносом заряда и комплексов с водородными связями. Исследование механизмов элементарных химических актов невозможно без понимания процессов обмена поступательной и электронно-колебательной энергией, зависящих от взаимодействия сталкивающихся частиц. Знание потенциальной поверхности, характеризующей взаимные траектории движения частиц реагентов, необходимо для получения констант скоростей химических реакций.

Велико значение межмолекулярных взаимодействий и в биологии. Достаточно сказать, что межмолекулярные силы обеспечивают стабильность таких важных для жизни соединений, как ДНК и РНК. Теория коагуляции коллоидных растворов основана на балансе электростатических сил отталкивания и сил дисперсионного притяжения.

¹⁾ В этой и следующих главах этой части термин “межмолекулярные силы” включает также и межатомные взаимодействия, не приводящие к образованию химических связей. За исключением некоторых специальных случаев, мы не будем различать межмолекулярные и межатомные взаимодействия.

Развитие современной технологии требует знания макроскопических свойств газов при условиях, которые практически недостижимы для экспериментальных измерений (сверхзвуковые скорости, температуры выше 1000 К, сверхвысокие давления в ударных волнах). Требуемые характеристики газа могут быть рассчитаны теоретически, но для этого необходимо иметь независимо определенные поверхности потенциальной энергии в широком диапазоне расстояний.

Следует особо отметить, что межмолекулярные силы непосредственно не измеряют ни в одном эксперименте. Могут быть измерены лишь такие характеристики, как угол отклонения в экспериментах по рассеянию, коэффициенты переноса и др., то есть величины, функционально связанные с межмолекулярными силами. Основными источниками информации о межмолекулярных взаимодействиях служат:

1. эксперименты по рассеянию в атомно-молекулярных пучках, которые в некоторых случаях позволяют получить из экспериментальных данных потенциалы взаимодействия;
2. спектроскопические измерения (колебательно-вращательные спектры, преддиссоциация, уширение линий давлением и т. д.);
3. данные по теплофизическим свойствам газов и жидкостей (вириальные коэффициенты, вязкость, коэффициенты переноса и т. д.);
4. данные по свойствам кристаллов (константы упругости, фононный спектр, энергия сублимации и т. д.);
5. эксперименты по формированию радиационных дефектов в твердых телах (энергия фокусировки, пороговая энергия смещения и т. д.);
6. ядерный магнитный резонанс в твердых телах и жидкостях (времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации).

Для обработки экспериментальных данных обычно используются различные полумпирические модельные потенциалы с параметрами, получаемыми путем подгонки рассчитанных значений под экспериментальные. Аналитическая форма таких двухчастичных потенциалов зависит как от исследуемой системы, так и от природы задачи (см. гл. 5). Рассмотрим для примера широко используемый потенциал Леннарда-Джонса, также известный как потенциал 6-12:

$$V^{LJ}(R) = \frac{a}{R^{12}} - \frac{b}{R^6}. \quad (1.1)$$

Этот потенциал (см. разд. 5.1.2) характеризуется двумя параметрами a и b . На малых расстояниях $V^{LJ}(R) > 0$, так что преобладают силы отталкивания; на больших расстояниях $V^{LJ}(R) < 0$, то есть потенциал становится притягивающим. Следовательно, в некоторой точке R_0 $V^{LJ}(R_0) = 0$. Потенциал (1.1) имеет минимум, который может быть найден из условия $dV^{LJ}(R) / dR = 0$ (см. рис. 1.1, где ε обозначает глубину потенциальной ямы). Выражение (1.1) может быть переписано в виде зависимости от двух других независимых параметров R_0 и ε , имеющих очевидный физический и геометрический смысл.

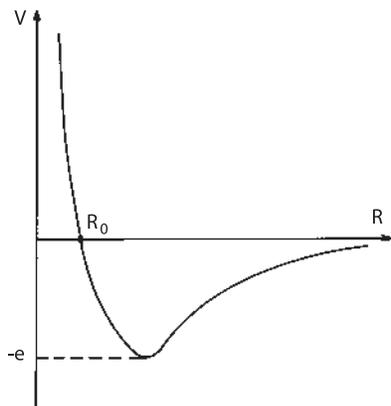


Рис. 1.1. Модельный потенциал Леннарда-Джонса, уравнение (1.2).

Эти параметры связаны с параметрами a и b следующими соотношениями: $R_0^6 = a/b$ и $\varepsilon = b^2/4a$, при этом выражение (1.1) переходит в

$$V^{LJ}(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \right]. \quad (1.2)$$

Вообще говоря, модельный потенциал может содержать n параметров p_1, p_2, \dots, p_n . Подбирая параметры по экспериментальным данным, необходимо иметь теоретическое соотношение, выражающее измеряемое свойство через модельный потенциал. При этом измеряемое свойство становится функцией этих параметров. Далее применяется процедура подгонки (см. разд. 5.2) для достижения наилучшего согласия рассчитываемых значений функции с измеренными значениями.

Следует отметить, что полуэмпирические потенциалы не могут правильно описывать межмолекулярные потенциалы в широком диапазоне изменения расстояний. Потенциал с параметрами, откалиброванными по одному свойству, часто некорректно описывает другие, поскольку разные физические свойства могут быть чувствительны к разным участкам потенциальной кривой. Для получения более достоверных потенциалов процедуру подгонки параметров следует проводить с привлечением максимального количества экспериментальной информации по физическим свойствам исследуемой системы. Использование высокопроизводительных компьютеров делает возможным применение кусочных потенциалов, которые имеют различную аналитическую форму для разных интервалов межчастичных расстояний (см. разд. 5.1.11).

Отметим, что модельные потенциалы различной аналитической формы могут приводить к одинаковым наблюдаемым соотношениям. В этом случае соответствие экспериментальных значений и вычисляемых с данной аналитической формой модельного потенциала не является достаточным условием его правильности, оно является лишь необходимым. К примеру, величина второго

вириального коэффициента нечувствительна к форме потенциальной кривой и положению ее минимума, но зависит от отношения ширины потенциальной ямы к ее глубине. Аналогично коэффициент вязкости нечувствителен к зависимости потенциала от расстояния.

При оценке надежности полученного потенциала следует учитывать не только ошибки измерений, но и приближенный характер формул, связывающих измеряемые величины с молекулярными потенциалами (ошибки теоретической аппроксимации). Следует также помнить, что оптимизируемая функция — нелинейная функция параметров. Вследствие этого, различные наборы параметров могут давать одну и ту же точность аппроксимации.

В некоторых случаях удается решить так называемую обратную задачу: восстановить потенциал по экспериментальным данным, минуя предположения о его аналитической форме (как правило, в ограниченной области расстояний). Различные подходы к этой сложной проблеме описаны в разд. 5.3.

Проведенное выше обсуждение подчеркивает роль теоретического определения межмолекулярных потенциалов. Знание аналитической зависимости, следующей из теории, позволяет строить более реалистичные модельные потенциалы.

Основные концепции квантово-механической теории межмолекулярных сил были сформулированы около 75 лет назад. Тем не менее быстрое увеличение числа исследований по межмолекулярным взаимодействиям отмечено лишь только в последние десятилетия. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, имеет место общее развитие квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул, отчасти благодаря доступности высокопроизводительных компьютеров и использованию более изощренных математических методов. Во-вторых, появились более совершенные экспериментальные методы, позволяющие проверить теоретические предсказания.

Прежде чем приводить современные представления о природе межмолекулярных сил, поучительно проследить развитие этих представлений. Познание законов межмолекулярного взаимодействия, как и любое другое познание, не было прямым процессом. На этом пути было много ошибок и заблуждений.

1.2 Краткий исторический обзор

Развитие представлений о природе межмолекулярных сил связано с развитием атомистических идей. Представление об атомном строении материи было сформулировано уже древними философами. Согласно Демокриту (V век до н. э.) и его полубогатому сподвижнику Левкиппу, все тела состоят из тончайших невидимых частей или *атомов*, разделенных вакуумом (пустотой). Вакуум необходим для существования движения. В отсутствие вакуума тела мешали бы друг другу при столкновениях, и движение не могло бы иметь место. Тела отличаются друг от друга формой атомов, порядком их расположения и взаимной ориентацией.

Введение понятия об атомах требует ответа на вопрос: каким образом атомы соединяются в телах? Поскольку предполагалось, что взаимодействие проявляется только при прямом контакте, проблема была решена простейшей механической моделью, такой как крючки, зазубрины и другие приспособления. В поэме “О природе вещей” Лукреций Кар, излагая учение последователя Демокрита Эпикура (IV в. до н. э.), пишет [1]:

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

В средние века проблема атомного строения материи не привлекала никакого внимания. Интерес к науке был в значительной степени потерян и доминировали схоластические умонастроения. Одна из активно обсуждаемых “актуальных” проблем была, в частности, следующей: сколько ангелов уместится на острие иглы? Интерес к учению древних атомистов возродился только в середине XVII в. Этот процесс проходил очень медленно. Так, Галилей, который успешно исследовал динамику тел, рассуждал совершенно абстрактно при обсуждении структуры этих тел. Составляющие вещество частицы он сводил к математическим точкам, разделенным пустотой и объяснял прочность тел “отвращением” к пустоте, то есть сопротивлением маленьких пустот их увеличению.

Идеи Декарта оказали значительное влияние на развитие представлений о внутренней структуре материи. Эти идеи изложены в трактате “Les Passions de l’Ame”, законченном в 1633 г., но опубликованном лишь в 1664–1667 гг. после его смерти. Декарт предположил, что материя эквивалентна ее протяженности, но протяженность не существует без материи (ср. современные представления о пространстве и материи!). В противоположность древним атомистам, Декарт предположил, в принципе, что материя бесконечно делима. Эту идею разделял также Лейбниц, который считал, что нет наименьших тел, потому что каждое тело, даже самое малое, есть целый мир с бесконечным числом творений¹⁾.

¹⁾ Напомним, как выразил эту же мысль поэт уже в начале прошлого века:

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

(В. Брюсов)

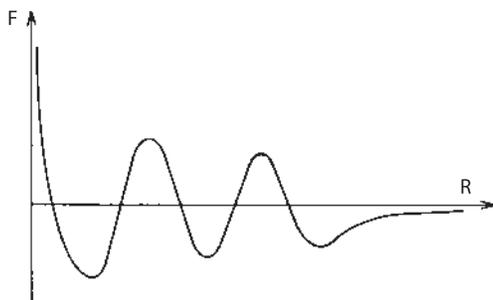


Рис. 1.2. Универсальный потенциал Бошковича.

Согласно Декарту, материя состоит из частей, отличных друг от друга формой и размером и также делимых. Твердые тела состоят из неподвижных тел, которые плотно упакованы, а жидкости состоят из частиц, которые могут двигаться друг относительно друга. Все движения представляются исключительно механическими смещениями. У Декарта отсутствуют “скрытые” силы взаимодействия.

Ньютон известен как первооткрыватель законов механического движения и закона тяготения. Однако он также рассматривал силы внутри материальной среды, и основное отличие взглядов Ньютона от его предшественников было в постулировании – дополнительно к механическому взаимодействию – существования гравитационных, магнитных и электрических сил, а также других сил притяжения, проявляющихся лишь на малых расстояниях [2].

Однако явная форма зависимости межатомных взаимодействий от расстояния не обсуждалась ни самим Ньютоном, ни его предшественниками. Закон взаимодействия между частицами был впервые предложен хорватским ученым Бошковичем (1711–1787) в работе, озаглавленной “Теория натуральной философии, сведенная к единому закону сил, существующих в природе” [3]. Согласно Бошковичу, все тела состоят из точечных частиц. Между двумя произвольными точечными частицами действует осциллирующая сила, приближающаяся к бесконечности при сближении частиц и переходящая в ньютонову силу гравитационного притяжения ($\sim 1/R^2$) на больших расстояниях (рис. 1.2). Существование притягивающих и отталкивающих сил и их изменение необходимо, по Бошковичу, для объяснения как физических свойств газов, так и деформации твердых тел. Закон взаимодействия Бошковича был первым модельным межатомным потенциалом, использованным для объяснения физических свойств.

Примерно в то же время, в 1743 г., французский физик Клеро предложил концепцию сил, действующих между молекулами для объяснения поднятия жидкости в капилляре [4]. Исследования Клеро в этой области были продолжены Лапласом [5] и Гауссом [6]. В их работах межмолекулярный потенциал $V(R)$ был взят в наиболее общей функциональной форме. Гаусс изучал про-

блему жидкости в капилляре, используя принцип виртуальной работы, требующий равновесия каждого элемента массы под действием сил. Он рассмотрел три типа сил, действующих на молекулу в жидкости: (1) сила тяжести, (2) взаимное притяжение молекул друг к другу и (3) притяжение между молекулами и стенками капиллярной трубки. Как показал Гаусс, чтобы появляющиеся интегралы сходились, потенциал должен изменяться на бесконечности как $1/R^n$, где $n \geq 6$

Кинетическая теория газов была разработана Клаузиусом [7], Максвеллом [8, 9] и Больцманом [10] во второй половине XIX в. Клаузиус [7] предполагал, что молекулы отталкиваются друг от друга на небольших расстояниях, а на больших — притягиваются друг к другу (в настоящее время эта гипотеза хорошо обоснована). Максвелл же предположил, что молекулы при любых расстояниях отталкиваются друг от друга. Используя аналитическую форму межмолекулярного отталкивательного потенциала $V(R) = A/R^n$, он получил выражения для вычисления коэффициентов диффузии, теплоемкости и вязкости. В то время было известно, что упругость любого газа пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от его плотности. Последнее свойство проявляется при любом значении n , оно было установлено ранее при допущении, что молекулы представляют собой жесткие сферы, не взаимодействующие друг другом помимо соударений. Для того чтобы объяснить зависимость давления от температуры, Максвелл предположил, что $n = 4$. Он допустил также, что зависимость A/R^4 верна для очень малых расстояний.

Сейчас хорошо известно, что отталкивательная часть потенциала не описывается зависимостью A/R^4 . Как отметили Маргенау и Кестнер [11], Максвелл сделал логическую ошибку: исходя из того, что некое допущение позволило получить правильный результат, он заключил, что оно верно, вместо того, чтобы проверить зависимость результата при других предположениях. В рассмотренном случае пропорциональность между упругостью и температурой может быть получена для бесконечного числа различных потенциалов $V(R)$.

Несмотря на то что выражение Максвелла для аналитической формы модельного потенциала было ошибочным, тем не менее оно оказалось чрезвычайно полезным, поскольку позволило получить различные кинетические характеристики газов и сыграло фундаментальную роль в последующем развитии кинетической теории.

Работа Больцмана [10] была вызвана его сомнениями в простоте закона взаимодействия, предложенного Максвеллом. Больцман повторил все вычисления для различных модельных потенциалов притяжения. Он предполагал наличие сил притяжения между молекулами, поскольку они обеспечивали конденсацию газов. Все его модели давали результаты, схожие с теми, что получил Максвелл и подтверждались экспериментальными данными.

Силы притяжения, которые существуют между нейтральными атомами и молекулами при больших расстояниях, позже были названы *ван-дер-ваальсовыми силами*. Это связано не с конкретными исследованиями Ван-дер-Ваальса природы межмолекулярных сил, а с его широко известным уравне-

нием состояния [12], которое учитывает отклонение поведения реального газа от идеального

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.3)$$

где a – константа, учитывающая притяжение между молекулами газа. Действительно, при постоянных V и T величина P уменьшается при увеличении значения a , согласно тому, что увеличение притяжения между молекулами должно уменьшать давление на стенки сосуда. Необходимость введения поправки на притяжение для согласования уравнения состояния с экспериментальными данными свидетельствует о существовании сил притяжения между молекулами.

В последующих исследованиях для объяснения физических свойств газов и жидкостей были рассмотрены различные модельные потенциалы. В серии работ [13, 14] Сазерленд рассмотрел несколько аналитических потенциалов межмолекулярного притяжения для газовой фазы (в частности, $V(R) \sim -A/R^3$) с параметрами, подобранными для воспроизведения экспериментальных данных. Такой феноменологический подход стал характерным для последующих исследований в данной области. Полуэмпирическая процедура нахождения параметров потенциала из эксперимента оказалась очень полезной и была развита в XX в., начиная с работ Леннард-Джонса [15]. Хорошо известный потенциал Леннард-Джонса

$$V(R) = \frac{\lambda}{R^n} - \frac{\mu}{R^m} \quad (1.4)$$

нашел широкое применение при изучении газов и конденсированных тел.

В конце XIX и начале XX вв. помимо феноменологических подходов, основанных на использовании модельных потенциалов, были предприняты попытки объяснить физическую природу межмолекулярных взаимодействий. Некоторые авторы связывали силы, действующие между молекулами, с гравитационными. Например, к потенциалу Ньютона добавляли экранирующий множитель

$$V(R) = -G \frac{m_1 m_2}{R} \exp\left(-\frac{R}{a}\right). \quad (1.5)$$

Однако малая величина гравитационных сил привела к тому, что в результате при построении теорий межмолекулярного взаимодействия от них отказались. Появившиеся в это время данные о существовании зарядов в атомах и молекулах позволили предположить электромагнитную природу межмолекулярных сил.

Рейнганум [16] был первым, кто рассмотрел взаимодействие двух нейтральных молекул как двух постоянных электрических диполей. Согласно электростатической теории, энергия взаимодействия двух электрических диполей с моментами \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 соответственно, которые расположены на расстоянии \mathbf{R} друг от друга, зависит от их взаимной ориентации и имеет следующий вид

$$E_{dd} = \frac{1}{R^5} [R^2 (\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{d}_2) - 3(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{R})]. \quad (1.6)$$

Введение сферических углов $\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2$, определяющих направления диполей \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 по отношению к оси z , проходящей вдоль прямой, соединяющей их центры, позволяет переписать выражение (1.6) в следующей форме

$$E_{dd} = -\frac{d_1 d_2}{R^3} [2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]. \quad (1.7)$$

Энергия E_{dd} положительна (что отвечает отталкиванию), когда один из дипольных моментов перпендикулярен оси z , и принимает минимальное значение, отвечающее притяжению:

$$(E_{dd})_{\min} = -\frac{2d_1 d_2}{R^3}, \quad (1.8)$$

в случае, когда диполи ориентированы вдоль оси z . Рейнганум также выполнил статистические расчеты, усреднив все ориентации диполей. Такое усреднение при условии равновероятной ориентации диполей приводит к нулевой энергии взаимодействия, то есть

$$\langle E_{dd} \rangle = 0, \quad (1.9)$$

где угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям. Однако вероятность ориентации диполей с энергией взаимодействия E определяется бoльцмановским множителем $\exp(-E/kT)$. Принимая это во внимание и взяв E_{dd} в виде (1.7), получаем, что для $E_{dd} \ll kT$:

$$\left\langle E_{dd} \exp\left(-\frac{E_{dd}}{kT}\right) \right\rangle = \langle E_{dd} \rangle - \frac{1}{kT} \langle E_{dd}^2 \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{d_1^2 d_2^2}{R^6}. \quad (1.10)$$

Таким образом, сила притяжения между диполями, полученная Рейнганумом, уменьшается при увеличении температуры и стремится к нулю при большой температуре. Такие силы получили название *ориентационных*.

Поскольку межмолекулярные взаимодействия существуют и при высоких температурах, введение ориентационных взаимодействий не обеспечивает полного описания природы межмолекулярных сил. Кроме того, ориентационные силы требуют наличия у молекул постоянного дипольного момента. Впрочем, в то время полагали, что все атомы и молекулы обладают дипольным моментом. Эта концепция подтвердилась исследованиями Дебая по теории диэлектрической проницаемости [17], согласно которой диполи молекулы ориентировались электрическом поле. Дебай подтвердил свою теорию на пяти жидкостях, которые случайно оказались полярными (спирты), и пришел к курьезному (но не для того времени!) заключению, что все молекулы полярны.

В более поздних исследованиях было выяснено, что простейшие гомоядерные молекулы, такие как H_2 , N_2 и O_2 , не обладают дипольным моментом. Для того чтобы объяснить взаимодействие между неполярными молекулами, Дебай [18] сделал следующий важный шаг на пути понимания природы межмолекулярных взаимодействий. Он предположил, что заряды в молекуле не жестко фиксированы, а могут двигаться под влиянием поля, обусловленного постоянным моментом другой молекулы.

Поскольку учет только постоянных диполей молекул не позволял объяснять взаимодействие неполярных молекул, Дебай изучил индуцирование дипольного момента одной молекулы постоянным квадрупольным моментом другой молекулы. Он вычислил напряженность электрического поля $D_A(R)$, создаваемого квадрупольным моментом Q_A молекулы A на расстоянии R от нее, $D_A = Q_A/R^4$. Такое поле индуцирует дипольный момент \mathbf{d}_B в молекуле B , $\mathbf{d}_B \sim \alpha_B \mathbf{D}_A$, где α_B — поляризуемость молекулы B . Энергия взаимодействия наведенного дипольного момента \mathbf{d}_B с электрическим полем \mathbf{D}_A равна $E_{qd} = -\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{D}_A = -\alpha_B D_A^2$. Учитывая, что аналогичное воздействие на молекулу A оказывает квадрупольный момент молекулы B , и, усреднив по всем вероятным взаимным ориентациям, Дебай получил следующее выражение для энергии взаимодействия:

$$\langle E_{qq} \rangle = -\frac{2}{3} \left(\alpha_A \frac{Q_B^2}{R^8} + \alpha_B \frac{Q_A^2}{R^8} \right), \quad (1.11)$$

где величины Q_A и Q_B — компоненты квадрупольных моментов молекул A и B соответственно. Видно, что выражение (1.11) не зависит от температуры. Поэтому даже при больших температурах, когда ориентационное взаимодействие практически равно нулю, индукционное взаимодействие отвечает за притяжение между молекулами. Взаимодействие, индуцированное дипольными моментами, было изучено позднее Фалькенхагеном [19], который показал, что оно пропорционально $1/R^6$. Силы такого типа были позднее названы *индукционными силами Дебая–Фалькенхагена*.

Изучив индукционное взаимодействие молекул с квадрупольными моментами, Дебай не рассмотрел прямое электростатическое взаимодействие квадрупольных моментов. Это было сделано Кеезомом [20], который обобщил вычисления Рейнганума, рассмотрев кроме диполь-дипольного, диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействие. Иногда ориентационные силы называют *силами Кеезома*, хотя более правильно было бы называть их *силами Рейнганума–Кеезома*.

Таким образом, классическая физика оказалась способна объяснить, по крайней мере качественно, два типа взаимодействий: взаимодействия между молекулами с постоянными мультипольными моментами и взаимодействие между постоянным и наведенным моментами. Это удалось сделать, введя ориентационные силы, которые уменьшаются с ростом температуры, и индукционные силы, которые не зависят от температуры. В случае некоторых полярных молекул, например H_2O , эти силы вносят значительный вклад в межмолекулярное взаимодействие, хотя для некоторых других молекул они могут являться лишь небольшой составляющей таких взаимодействий, как например в случае молекул HCl .

Классическая физика, однако, оказалась полностью не способна объяснить природу взаимодействий между атомами инертных газов. Электронные оболочки этих атомов сферически симметричны, что означает, что такие атомы не обладают никакими дипольными или другими мультипольными моментами, хотя силами притяжения в таких системах нельзя пренебрегать. В то время

уже было известно, что при низких температурах инертные газы переходят в жидкое и твердое состояние. С точки зрения классической физики также невозможно было получить аналитическое выражение для отталкивания при малых межмолекулярных расстояниях.

Последовательная и корректная теория межмолекулярных сил, которая описывала бы их поведение при малых и больших расстояниях, могла быть построена только после создания квантовой механики в период между 1925 и 1927 гг. (Бор, Гейзенберг, Шрёдингер, Борн, Дирак, Паули). Уже в 1927 г. Гайтлер и Лондон [21] провели квантово-механическое вычисление потенциальной кривой для простейшей системы из двух атомов водорода. Расчет Гайтлера–Лондона лег в основу квантовой теории валентности. Как следовало из их результатов, отталкивательное поведение потенциальной кривой на малых расстояниях определяется антисимметрией волновой функции относительно перестановок электронов, что является основой принципа Паули. Это означало существование специфического *обменного взаимодействия*. Отталкивательные обменные силы уменьшаются экспоненциально с ростом расстояния.

В этом же году Ванг [22] рассмотрел квантово-механическое притяжение, возникающее между двумя атомами водорода на больших расстояниях. Он показал, что оно пропорционально $1/R^6$. Эти силы были названы *дисперсионными силами*. Они обусловлены только квантово-механическими эффектами. Общая теория дисперсионного взаимодействия была сформулирована в 1930 г. Фрицем Лондоном [23, 24]. Теория дисперсионных сил разрешила проблему природы притяжения в инертных газах. Ведущий член в дисперсионном взаимодействии для всех систем уменьшается с расстоянием как $1/R^6$. Дисперсионные силы называются также *силами Лондона*, или *ван-дер-ваальсовыми силами*.

В 1948 г. голландские физики-теоретики Казимир и Полдер [25], работая над проблемами коагуляции растворов, учли эффект запаздывания взаимодействия между коллоидными частицами при больших расстояниях. Они показали, что в этом случае будет наблюдаться более быстрое уменьшение дисперсионных сил: $1/R^7$ вместо $1/R^6$ (*взаимодействие Казимира–Полдера*). В том же году при исследовании нулевой энергии вакуумного электромагнитного поля между пластинами Казимир [26] нашел аналитическое выражение для сил, действующих между двумя параллельными металлическими пластинами. Наконец, Е. М. Лифшицем [27, 28] была создана общая теория ван-дер-ваальсовых сил притяжения между макроскопическими телами с произвольной диэлектрической проницаемостью (силы Лифшица).

На этом целесообразно завершить наш краткий исторический обзор развития и основных достижений теории межмолекулярных взаимодействий. Их детальное обсуждение, а также современные успехи в данной области, представлены в последующих разделах данной книги.

1.3 Концепция межатомных потенциалов и адиабатическое приближение

Согласованная теория межмолекулярных сил может быть построена только на основе квантово-механических принципов. Поскольку движение электронов и ядер в молекуле носит квантовый характер, решение задачи нахождения межмолекулярных взаимодействий сводится к решению уравнения Шрёдингера для системы взаимодействующих молекул. Такая задача может быть решена только приближенно. Существенное упрощение может быть достигнуто вследствие возможности разделения электронной и ядерной подсистем и введения понятия *адиабатического потенциала*. Подобный подход, основанный на большой разнице масс электронов и ядер, носит название *адиабатического приближения* (подробный вывод представлен в разд. ПЗ.1).

Согласно адиабатическому приближению, поведение электронной подсистемы изучается в поле фиксированных ядер. В уравнении Шрёдингера пренебрегают оператором кинетической энергии ядер, а ядерные координаты рассматривают, как фиксированные параметры. Уравнение Шрёдингера разбивают на два уравнения: одно описывает движение электронов в поле фиксированных ядер, а другое — движение ядер в потенциале, определенном как собственное значение первого уравнения (называемое электронной энергией).

Ниже представлены основные уравнения для системы, состоящей из двух атомов A и B с числом электронов N_A и N_B соответственно. Общее число электронов в системе $N = N_A + N_B$. Обозначим набор $3N$ электронных координат как r и расстояние между ядрами как R . Волновая функция системы в адиабатическом приближении записывается в виде простого произведения:

$$\Psi_{m\nu}(r, R) = \chi_{m\nu}(R)\Psi_m(r, R), \quad (1.12)$$

где $\chi_{m\nu}(R)$ обозначает волновую функцию, описывающую ядерное движение, а $\Psi_m(r, R)$ — волновую функцию N -электронной системы в квантовом состоянии m ; при этом каждому электронному состоянию m соответствует набор ядерных состояний системы, обозначаемых ν .

Электронная волновая функция $\Psi_m(r, R)$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера для электронного движения

$$H_e\Psi_m(r, R) = E_m(R)\Psi_m(r, R) \quad (1.13)$$

с электронным оператором Гамильтона

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R}, \quad (1.14)$$

где r_{ai} и r_{bi} — расстояния между электроном i и ядрами a и b , обладающими зарядами Z_a и Z_b соответственно, R — фиксированное межатомное расстояние (см. разд. ПЗ.8). Волновая функция $\Psi_m(r, R)$ описывает электронное движение при фиксированном межъядерном расстоянии R или бесконечно

медленном изменении ядерных координат (адиабатическое изменение). Собственное значение E_m в уравнении (1.13) зависит от значения параметра R . Решив уравнение (1.13) при различных значениях R , можно получить функцию $E_m(R)$. Эта функция играет роль потенциальной энергии в уравнении Шрёдингера для ядерного движения, которое в так называемом *приближении Борна-Оппенгеймера* [29] записывается в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) \right] \chi_{m\nu}(R) = E_{m\nu} \chi_{m\nu}(R) \quad (1.15)$$

Как было отмечено Борном [30, 31], адиабатическая потенциальная энергия $E_m(R)$ может быть уточнена добавлением диагональных вкладов электрон-ядерного взаимодействия (*вибронного взаимодействия*), см. разд. П3.1. В таком *адиабатическом приближении Борна* уравнение Шрёдингера для ядерного движения запишется как

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) \right] \chi_{m\nu}(R) = E_m \chi_{m\nu}(R) \quad (1.16)$$

$$V_m(R) = E_m(R) - W_{mm}(R). \quad (1.17)$$

Адиабатическая потенциальная энергия $V_m(R)$ носит название *межатомного потенциала*. Второй член уравнения (1.17) $W_{mm}(R)$ называется *адиабатической поправкой*. Методы ее вычисления приведены в [32–38]. Поскольку подобные вычисления весьма трудоемки, адиабатической поправкой зачастую пренебрегают и межатомный потенциал аппроксимируется энергией $E_m(R)$, найденной при решении уравнения Шрёдингера (1.13) для электронного движения при различных значениях межатомного расстояния R .

Вблизи минимума потенциальной энергии ядерное движение может быть разделено на *колебательное* движение ядер и *вращательное* движение системы в целом. Ядерную волновую функцию в таком случае представляют как произведение

$$\chi_{m\nu}(R) = \Lambda_{m\nu}(Q) \Theta_{MK}^J(\vartheta), \quad (1.18)$$

где ν нумерует колебательные состояния, Q — нормальная координата, J — вращательный угловой момент, M и K — его проекции на ось z в лабораторной и молекулярной системе координат соответственно и ϑ — набор углов Эйлера. Колебательные уровни энергии $E_{m\nu}$ для одного электронного квантового состояния m показаны на рис. 1.3.

Знание межатомных потенциалов необходимо для изучения поведения взаимодействующих атомов (молекул) при различных расстояниях и различных температурах. Но необходимо иметь в виду, что адиабатическое приближение несправедливо в случае вырожденных электронных состояний, что характерно для возбужденных электронных состояний. Оно также плохо пригодно в случае, когда электронные термы расположены близко друг к другу. В этом случае электрон-ядерным взаимодействием в связанных уравнениях (П3.13) нельзя пренебречь. Адиабатический потенциал теряет физический смысл потенциальной энергии для ядерного движения. Экспериментально наблюдае-

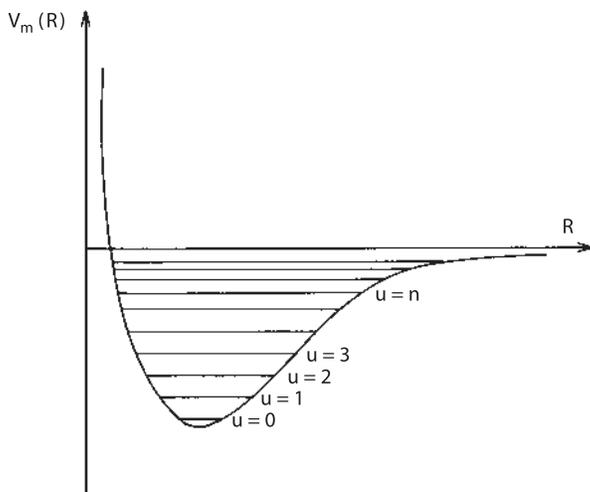


Рис. 1.3. Колебательные уровни энергии в потенциальной яме, отвечающей электронному квантовому состоянию m .

мые явления, связанные с вырождением и квазивырождением электронных состояний называются *эффектами Яна-Теллера* [39–43]. В ян-теллеровских системах адиабатическое приближение неприменимо, и роль вибронных взаимодействий становится определяющей. Среди подобных систем очень важную роль играют молекулярные системы с потенциальными поверхностями, характеризующимися наличием так называемых *конических пересечений* [44], когда члены неадиабатического взаимодействия сингулярны в отдельных точках. В последнее десятилетие экспериментальному и теоретическому изучению эффектов конического пересечения, как существенному аспекту различных электронных неадиабатических процессов, уделяется большое внимание (см. обзоры Баера [45] и Яркони [46], а также работы, цитируемые в них).

Для невырожденного электронного состояния адиабатическое приближение работает удивительно хорошо. Обсуждение точности адиабатического приближения представлено в обзорах Колоса [47] и Рыхлевски [48]. Для проверки нужно было выбрать наиболее точно рассчитываемую молекулярную систему. Наилучшим объектом для этого является молекула водорода. С одной стороны, это простейшая молекулярная система, которая многократно изучалась как экспериментальными, так и наиболее точными теоретическими методами. С другой стороны, она состоит из самых легких ядер, что позволяет полагать, что полученные ошибки адиабатического приближения будут максимальными.

В табл. 1.1 представлены наиболее точные теоретические и экспериментальные значения энергий диссоциации и потенциалов ионизации для молекулы H_2 . Наблюдаемые различия меньше, чем погрешность эксперимента, что является огромным успехом вычислительной химии, основанной на квантово-

механических концепциях химической связи. Хотелось бы отметить, что такое согласие между теорией и экспериментом стало возможным только после шести десятилетий исследований как со стороны теоретиков, так и экспериментаторов. Таким образом, исследование молекулы H_2 является наиболее заслуживающим доверия и может быть использовано для проверки адиабатического приближения.

Таблица 1.1. Сравнение теоретических и экспериментальных значений энергии диссоциации и потенциала ионизации для молекулы водорода, $см^{-1}$

	Теория	Эксперимент	Разница
а) Энергия диссоциации			
Колос–Рыхлевски [49]	36118,049		$0,06 \pm 0,08$
Волниевич [50]	36118,069		$0,04 \pm 0,08$
		$36118,11 \pm 0,08^a$	
б) Потенциал ионизации			
Колос–Рыхлевски [49]	124417,471		$0,017 \pm 0,017$
Волниевич [50]	124417,491		$0,003 \pm 0,017$
		$124417,488 \pm 0,017^b$	

^a по данным работы [51]

^b по данным работы [52]

Расчеты неадиабатических поправок для основного электронного состояния молекулы H_2 , проведенные Волниевичем [50, 53], показали, что поправка для основного колебательного состояния составляет $\Delta D_0(\nu = 0)^{неадиаб} = 0,50 \text{ см}^{-1}$, а максимальное значение неадиабатической поправки наблюдается для колебательного состояния $\nu = 9$ и составляет $\Delta D_0(\nu = 9)^{неадиаб} = 5,20 \text{ см}^{-1}$. Точное значение D_0 составляет $36118,069 \text{ см}^{-1}$ [50]. Следовательно, относительная ошибка $\Delta D_0^{неадиаб} / D_0$ адиабатического приближения для основного состояния молекулы H_2 составляет от 10^{-5} до 10^{-4} . Отсюда следует, что точность адиабатического приближения очень высокая. Это значительно выше, чем значение малого параметра $(m_e/M_p)^{1/4} = 0,15$, лежащего в основе приближения Борна–Опенгеймера [29]. Для молекул с более тяжелыми атомами, можно ожидать даже большей точности, но это трудно проверить из-за сложности необходимых вычислений.

Для двух атомов межатомный потенциал описывается потенциальной кривой $V(R)$. В основном электронном состоянии двухатомных систем потенциальная кривая $V_0(R)$ обычно имеет минимум. Глубина потенциальной ямы E_0 зависит от изучаемой системы. В молекулах с ковалентной связью глубина обычно равняется нескольким эВ, в ван-дер-ваальсовых димерах инертных газов она составляет от 10^{-2} до 10^{-3} эВ. Отношение глубин ям для молекул He_2 и H_2 (два крайних случая) приблизительно равно 10^{-4} . Экспериментально суще-

ствование димера гелия было подтверждено только недавно [54]. Это наиболее слабосвязанное соединение из известных в настоящее время. Его энергия диссоциации ($D_0 = E_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega_0$) равна $1,2 \text{ мК} \simeq 10^{-7} \text{ эВ}$, тогда как для молекулы H_2 энергия диссоциации составляет $D_0 = 4,48 \text{ эВ}$. Также сильно отличаются оптимальные (равновесные) межъядерные расстояния: от $1,4a_0$ для молекулы H_2 до $5,6a_0$ для димера He_2 .

Потенциалы, описывающие взаимодействие между двумя молекулами, могут быть, как и в случае двухатомных систем, описаны потенциальной кривой, зависящей только от одной переменной, если взаимодействие усреднено по всем взаимным ориентациям молекул в пространстве. Такие потенциалы $V(R)$, где R — расстояние между центрами масс молекул, называются *потенциалами межмолекулярного взаимодействия*, или, короче, *межмолекулярными потенциалами*. Когда ориентации взаимодействующих молекул зафиксированы в пространстве, межмолекулярный потенциал $V(R, \vartheta)$ определяется набором углов Эйлера ϑ , которые задают взаимную ориентацию молекул. Взаимодействие зависит и от электронного состояния взаимодействующих систем. Таким образом, для любой пары молекул существуют различные межмолекулярные потенциалы $V_m(R, \vartheta)$, где m определяет квантовые состояния систем.

В случае трех атомов, участвующих в реакции замещения



адиабатический потенциал представляет собой поверхность потенциальной энергии, зависящую от трех межъядерных расстояний:

$$V_m = V_m(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}). \quad (1.20)$$

Если зафиксировать два расстояния, то полученная потенциальная кривая является сечением этой потенциальной поверхности. Аналогично случаю двухатомных систем для трехатомных систем существует набор потенциальных поверхностей, соответствующих квантовым состояниям взаимодействующих атомов.

При рассмотрении системы, состоящей из трех (или более) атомов, мы сталкиваемся с проблемой неаддитивности. Отклонения от аддитивного приближения, когда потенциальную поверхность системы можно представить в виде суммы парных потенциалов V_{ab} :

$$V(ABC\dots) = \sum_{a < b} V_{ab}, \quad (1.21)$$

рассмотрены в гл. 4.

Как было показано выше, концепция межатомных потенциалов основывается на адиабатическом приближении. Некоторые авторы, изучая парные атом–атомные потенциалы, рассматривают их с точки зрения классической физики. Подобный подход некорректен. Даже в случае, когда движение атомов описывается в формализме классической механики, как это часто делается в молекулярной динамике, используемые межатомные потенциалы имеют

квантово-механическую природу. Аналитическая форма многочисленных полумпирических модельных потенциалов (см. гл. 5) основывается на аналитических выражениях для различного типа межмолекулярных сил (обменных, дисперсионных и т. д.), полученных при приближенном решении уравнения Шрёдингера в адиабатическом приближении.

Адиабатическое приближение может оказаться неправильным в случаях высокоэнергетических столкновений, когда величина энергии такова, что оператором кинетической энергии движения ядер пренебречь нельзя. В этом случае электроны не следуют адиабатически за движением ядер и движение электронов нельзя рассматривать как движение в поле неподвижных ядер. В работах, посвященных теории атомных столкновений [55, 56], было показано, что адиабатическое приближение корректно только в случае больших значений так называемого параметра Мессии ζ_{mn} :

$$\zeta_{mn} = \omega_{mn}a/v \gg 1, \quad (1.22)$$

где ω_{mn} — частота электронного перехода между состояниями m и n , v — скорость движения атомов, a — расстояние, на котором существенно меняется адиабатическая электронная волновая функция. Смысл критерия Мессии сводится к требованию, чтобы время столкновения $\sim a/v$ было существенно больше, чем время перехода $\sim \omega_{mn}^{-1}$ между адиабатическими термами системы со взаимодействием. В случаях, когда условие (1.22) не соблюдается, велика вероятность неадиабатических переходов, что приводит к смешиванию адиабатических термов.

В 1960-е гг. вопрос применимости адиабатического приближения для описания упругого столкновения атомов активно обсуждался в связи с интерпретацией эксперимента Амдура и Бертрана [57] по высокоэнергетическому столкновению атомов He. Экспериментально определенная отталкивательная часть потенциала He–He при расстоянии $R \simeq 0,5 \text{ \AA}$ была на 9 эВ ниже, чем опубликованные теоретические значения. Более точный квантово-механический расчет с использованием подходов конфигурационного взаимодействия, выполненный Филипсоном [58], дал понижение теоретической кривой только на 2–3 эВ. Предполагалось, что такое расхождение теоретических и экспериментальных оценок обусловлено нарушением адиабатичности, поскольку кинетическая энергия атомов гелия составляла величину порядка 1000 эВ. Однако учет неадиабатических поправок привел к незначительному уменьшению теоретических оценок из-за ряда компенсирующих факторов [59]. Поучительно, что в конечном итоге выяснилось, что причина расхождения результатов была в самих экспериментальных измерениях. После тщательного анализа эксперимента Амдур [60] установил, что новая экспериментальная кривая хорошо согласуется с кривой, полученной Филипсоном. Таким образом, экспериментальные данные в случае упругих атомных столкновений, даже при энергиях в несколько кэВ, хорошо описываются в рамках адиабатического приближения. Можно ожидать, однако, что при больших энергиях столкновений адиабатическое приближение будет давать неправильные результаты.

В эксперименте по столкновению атомов гелия в пучках [57] атомы He оставались в основном электронном состоянии, то есть имело место упругое рассеяние атомов. В случае же процессов неупругого рассеяния (процессов обмена заряда, предиссоциации и т. д.) адиабатическое приближение обычно неприменимо даже в диапазоне малых энергий. Когда вероятностью перехода между различными электронными состояниями нельзя пренебречь, адиабатические потенциальные кривые электронных термов, между которыми возможен переход, в области перехода сильно сближены друг с другом. Следовательно, система будет отвечать квазивыврожденному случаю, и именно вибронные взаимодействия в такой системе будут обуславливать неупругие переходы. Изучение этих переходов было проведено в 1932 г. одновременно в трех независимых исследованиях: Ландау [61], Зинером [62] и Штюкельбергом [63].

На основании вышесказанного очевидно, что адиабатическое представление, в котором матрица электронного гамильтониана диагональна, не может служить основной удовлетворительного описания большинства процессов неупругих столкновений. Для изучения таких систем используется так называемое *диабатическое представление*, которое было введено Лихтенем [64] и строго обосновано Смитом [65]. Диабатические электронные состояния определяются унитарным преобразованием исходных адиабатических состояний. Это преобразование осуществляется так, чтобы первые производные компонентов переходов в связанной системе уравнений ядерных движений (уравнение (П3.13)) устремлялись бы к нулю. В диабатическом представлении матрица гамильтониана недиагональна, а ее недиагональные элементы отвечают за переходы из одного электронного состояния в другое.

Анализируя атом-атомные столкновения, Смит [65] рассматривал случай одной внутренней координаты. Случай многих координат был проанализирован Баером [66] и Мэдом с Труларом [67]. Одно из последних исследований по преобразованию адиабатических состояний к диабатическим представлено в работе [45]. Для изучения топологических эффектов процессов рассеяния и неадиабатических явлений в многоатомных молекулах были разработаны расширенные версии уравнений Борна–Оппенгеймера [68–70], см. также [45]. Динамика вибронных состояний в настоящее время — хорошо разработанная область исследований [46, 71, 72].

1.4 Общая классификация межмолекулярных взаимодействий

Классификация межмолекулярных взаимодействий зависит от расстояния между взаимодействующими объектами, однако следует принимать во внимание, что все типы межмолекулярных взаимодействий имеют общую физическую природу, а именно — электромагнитную. Различные типы межмолекулярных взаимодействий представлены на рис. 1.4. Они могут быть классифицированы в соответствии с наличием трех областей межъядерных расстояний

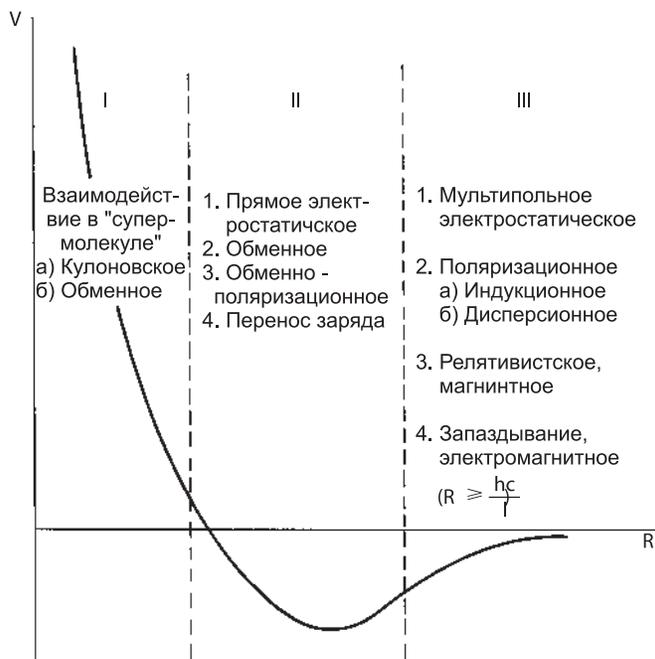


Рис. 1.4. Классификация межмолекулярных взаимодействий.

для типичного межатомного потенциала. Эти области межъядерных расстояний таковы:

I. область коротких расстояний, где потенциал имеет отталкивательную природу и где доминирует обменное взаимодействие электронов, вызванное перекрытием электронных оболочек;

II. область промежуточных расстояний с ван-дер-ваальсовым минимумом, который появляется в результате компенсации отталкивательных и притягивающих сил;

III. область больших расстояний, где можно пренебречь обменным взаимодействием электронов и межмолекулярные силы носят притягивающий характер.

Область I. В этой области расчет межмолекулярных взаимодействий по теории возмущений (ТВ) невозможен. Взаимодействующие атомы или молекулы до некоторой степени теряют свою индивидуальность по причине значительного перекрытия электронных оболочек. В этом случае для вычисления полной энергии взаимодействующей системы, которая может рассматриваться как "супермолекула", применимы те же самые вариационные методы, что

используются для молекулярных расчетов. Энергию взаимодействия находят как разность

$$E_{int} = E_{tot} - \sum_{a=1}^n E_a, \quad (1.23)$$

где E_a — энергии изолированных подсистем (молекул или атомов), которые должны быть рассчитаны в том же приближении, что и энергия всей системы. В этой области можно выделить только два типа энергий взаимодействия: *кулоновская энергия* и *обменная энергия*. Если приравнять к нулю все интегралы, содержащие обменную электронную плотность, то можно получить E_{Coul} . Обменная энергия тогда определяется как разность

$$E_{exch} = E_{int} - E_{Coul}. \quad (1.24)$$

Область II. Силы отталкивания и притяжения в этой области являются причиной появления минимума потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия и обуславливают стабильность системы. Величина энергии взаимодействия много меньше собственной энергии взаимодействующих молекул; в этом случае применима теория возмущений, хотя и обменное взаимодействие электронов, появляющееся вследствие антисимметрии полной электронной волновой функции, все еще значительно. Стандартные теории возмущений Рэлея–Шрёдингера и Бриллюэна–Вигнера (см. разд. П3.3) разработаны в допущении, что волновая функция нулевого порядка представляет собой простое произведение волновых функций взаимодействующих атомов (молекул). Однако в промежуточной области следует иметь дело с антисимметризованной волновой функцией нулевого порядка. Это приводит к значительным изменениям стандартных схем теории возмущений. Развитые подходы получили название *обменных теорий возмущений* (ОТВ); они рассмотрены в разд. 3.2.1 (подробнее см. [73–75]).

Обменная энергия может быть выделена лишь в первом порядке ОТВ. Разложение E_{int} в ряд теории возмущений может быть записано следующим образом:

$$E_{int} = \varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{exch}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \varepsilon_{pol.exch}^{(n)}. \quad (1.25)$$

$\varepsilon_{el}^{(1)}$ — классическая энергия электростатического взаимодействия двух (или более) систем зарядов. Единственное отличие от классического выражения заключается в зарядовом распределении: вместо точечных зарядов $\varepsilon_{el}^{(1)}$ содержит распределения электронной плотности. $\varepsilon_{exch}^{(1)}$ — обменная энергия в первом порядке теории возмущений. Причиной ее появления служит принцип Паули, который требует антисимметризации многоэлектронной волновой функции. Благодаря антисимметризации, у электронов есть вероятность находиться около любого атома или молекулы в системе, иначе говоря, быть делокализованными. Это специфический квантово-механический эффект, существующий только в рамках квантово-механического описания. Во втором и более высоких

порядках ОТВ обменные эффекты не могут быть разделены с энергией поляризации. В различных формулировках ОТВ получены различные выражения для обменно-поляризационной энергии $\varepsilon_{pol.exch}^{(2)}$ [73].

Область III. В этой области можно пренебречь эффектами обмена. Обычно это справедливо для расстояний $R \gtrsim 15a_0$. Различные типы межмолекулярных взаимодействий классифицируются на основе стандартной теории возмущений Рэлея–Шрёдингера. Поляризационная энергия во втором порядке теории возмущений распадается на индукционную $\varepsilon_{ind}^{(2)}$ и дисперсионную $\varepsilon_{disp}^{(2)}$ составляющие. В более высоких порядках появляется смешанный член $\varepsilon_{ind.disp}$. В третьем порядке ТВ величина $\varepsilon_{ind.disp}^{(3)}$ была проанализирована Ежиорски с соавт. [74]. Таким образом, на расстояниях, на которых эффектами обмена можно пренебречь, разложение в ряд ТВ может быть записано в следующем виде:

$$E_{int} = \varepsilon_{el}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \left[\varepsilon_{ind}^{(n)} + \varepsilon_{disp}^{(n)} \right] + \sum_{n=3}^{\infty} \varepsilon_{ind.disp}^{(n)}. \quad (1.26)$$

Важно, что на этих расстояниях справедливо мультипольное разложение электростатического потенциала. Оператор взаимодействия может быть представлен в виде мультипольного разложения. Как следствие, $\varepsilon_{el}^{(1)}$ представляет собой энергию мультиполь-мультипольного электростатического взаимодействия. На достаточно больших расстояниях для описания взаимодействия можно ограничиться первым членом мультипольного разложения. Для полярных молекул это дипольный член. В этом приближении электростатическая энергия $\varepsilon_{el}^{(1)}$ представлена классическим выражением (1.6), однако дипольные моменты должны быть рассчитаны с использованием молекулярных (атомных) электронных плотностей.

Физический смысл индукционной энергии $\varepsilon_{ind}^{(2)}$ тот же самый, что и в классической физике (см. разд. 1.2). Дисперсионная энергия — чисто квантовомеханическое явление. Своим происхождением она обязана флуктуациям электронной плотности. Мгновенное перераспределение электронной плотности приводит к появлению ненулевого дипольного момента даже в случае, когда постоянный дипольный момент равен нулю (неполярные молекулы, атомы благородных газов). Мгновенный дипольный момент индуцирует диполь и более высокие моменты в других молекулах. Во втором порядке ТВ мультипольное разложение дисперсионной энергии $\varepsilon_{disp}^{(2)}$ обычно записывается в следующей форме:

$$\varepsilon_{disp}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}. \quad (1.27)$$

Для атомов сумма в уравнении (1.27) содержит только четные степени, тогда как для молекул это разложение может содержать также нечетные степени n (см. разд. 3.1.2 и 3.1.3). Коэффициенты C_n называются *дисперсионными коэффициентами*. Для их расчета разработаны весьма сложные квантовомеханические методы [73]. В более высоких порядках ТВ интерпретация отдельных членов в уравнении (1.26) становится более трудной. Дисперсионная

энергия в третьем порядке ТВ $\varepsilon_{disp}^{(3)}$ будет рассмотрена в гл. 4. Это хорошо известная дисперсионная энергия Аксельрода–Теллера–Мутто [76, 77].

Магнитные взаимодействия присутствуют на всех расстояниях, однако в областях I и II ими часто можно пренебречь в сравнении с большими электростатическими. С другой стороны, магнитные взаимодействия могут быть точно зафиксированы путем измерения расщеплений энергетических уровней в магнитном поле с помощью хорошо развитых методов электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса. В некоторых особых случаях магнитные взаимодействия становятся преобладающими на достаточно больших расстояниях. Это верно в случае ориентированных неполярных молекул, обладающих в качестве первого отличного от нуля мультипольного момента квадрупольным моментом и спином $S \neq 0$ в основном электронном состоянии. Первый член в мультипольном разложении различных межмолекулярных взаимодействий таких молекул имеет следующую зависимость от расстояния:

- $\sim \frac{1}{R^5}$ для электростатической энергии $\varepsilon_{el}^{(1)}$ (квадруполь-квадруполь);
- $\sim \frac{1}{R^6}$ для дисперсионной энергии $\varepsilon_{disp}^{(2)}$ (диполь-диполь);
- $\sim \frac{1}{R^8}$ для индукционной энергии $\varepsilon_{ind}^{(2)}$ (квадруполь-индуцированный диполь).

Магнитное спин-спиновое взаимодействие имеет релятивистскую природу и диполь-дипольное поведение на больших расстояниях, а именно $\sim \alpha^2/R^3$, где $\alpha = 1/137$ — постоянная тонкой структуры. Хотя α^2 мало, ясно, что магнитные взаимодействия становятся доминирующими при увеличении расстояния между молекулами. Описываемая ситуация имеет место для молекул кислорода, сорбированных на некоторой поверхности. Молекула кислорода как всякая гомоядерная двухатомная молекула не обладает дипольным моментом, а ее основное электронное состояние триплетно, то есть спин ее равен $S = 1$, см. [78].

На расстояниях, на которых время распространения взаимодействий R/c , становится одного порядка со средним временем электронных переходов, пропорциональным \hbar/I_1 (где I_1 — первый потенциал ионизации), то есть когда $R \sim \hbar c/I$, следует принимать во внимание эффект запаздывания. Обычно этот эффект становится значимым на расстояниях $R \gg 500a_0$.

Рассмотрение эффектов запаздывания важно в теории коагуляции коллоидных растворов, где следует учитывать взаимодействия между макроскопическими телами. В этих случаях лондоновский член, описывающий дисперсионные взаимодействия и пропорциональный $\sim 1/R^6$, должен быть заменен на член Казимира–Польдера $1/R^7$ (см. разд. 2.5).

Классификация межмолекулярных взаимодействий, представленная в предшествующем тексте, в значительной мере произвольна, поскольку она базируется на выражениях теории возмущений. Может возникнуть следующий вопрос: имеет ли данная классификация какой-либо физический смысл? Природа не знает ничего о нашей теории возмущений и других приближенных методах, а реальные потенциалы в действительности содержат вклады от всех типов взаимодействий.

Тем не менее ответ на этот вопрос положительный. Представление энергии взаимодействия как суммы различных компонент позволяет выделить наиболее важный вклад в данной области. Каждый член в мультипольных электростатических взаимодействиях или рядах для дисперсионной энергии имеет ясный физический смысл. Величина мультипольных взаимодействий зависит от значения мультипольных моментов, индукционные и дисперсионные силы пропорциональны молекулярной поляризуемости и т. д. Эти физические величины могут быть получены экспериментально. Таким образом, каждый член связан с реальными физическими свойствами атомов и молекул. Часто это позволяет качественно оценить величину межмолекулярных взаимодействий без использования сложных количественных расчетов.

В следующей главе мы детально рассмотрим различные типы межмолекулярных взаимодействий.

Литература

1. Лукреций К. *О природе вещей* – М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. I. Newton, *Optics*, 3rd edition, William and John Innys, London; 1721; corrected.
3. R. Boscovich, *Teoria Philosophica Naturalis Reducta ad Unicam Legem Virium in Natura Existentium*, Vienna, 1758.
4. A.C. Clairault, *Théorie de la Figure de la Terre*, Paris, 1743; 2nd edition published by Courcier, Paris, 1808.
5. M. Laplace, *Traité de Mécanique Céleste*, Courcier, Paris, 1805.
6. C.F. Gauss, *Principia Generalia Theoriae Figurue Fluidorum in Statu Aequilibrii*, Mathematical Tracts, Göttingen, 1830.
7. R. Clausius, *Ann. der Phys.* **100**, 353 (1857).
8. J.C. Maxwell, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **157**, 49 (1867).
9. J.C. Maxwell, *Phil. Mag.* **4**, 129, 185 (1868).
10. L. Boltzmann, *Sitz. Akad. Wiss. Wien* **66**, 275 (1872).
11. H. Margenau and N.R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon Press, New York, 1971.
12. J.H. van der Waals, Doctoral Dissertation, Leiden, 1873.
13. W. Sutherland, *Phil. Mag.* **22**, 61 (1886); *Ibid.* **24**, 113 (1887).
14. W. Sutherland, *Phil. Mag.* **35**, 211 (1893); *Ibid.* **36**, 507 (1893).
15. J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **106**, 463 (1924).
16. M. Reinganum, *Ann. der Phys.* **38**, 649 (1912).
17. P. Debye, *Phys. Zs.* **13**, 97, 295 (1912).
18. P. Debye, *Phys. Zs.* **21**, 178 (1920).
19. M. Falkenhagen, *Phys. Zs.* **23**, 663 (1922).
20. W.H. Keesom, *Phys. Zs.* **22**, 129 (1921).
21. W. Heitler and F. London, *Zs. f. Phys.* **44**, 445 (1927).
22. S.C. Wang, *Phys. Zs.* **28**, 663 (1927).
23. F. London, *Zs. f. Phys.* **63**, 245 (1930).
24. F. London, *Zs. Phys. Chem. B* **11**, 222 (1930).
25. H.B. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
26. H.B. Casimir, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap.* **51**, 793 (1948).
27. Е. М. Лифшиц, *Докл. АН СССР* **97**, 643 (1954).

28. Е. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **29**, 94 (1955).
29. М. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* (Leipzig) **84**, 457 (1927).
30. М. Born, *Göttingen Nachr. Acad. Wiss. Math. Nat. Kl.* 1 (1951).
31. М. Борн, Хуань Кунь, *Динамическая теория кристаллических решеток*. – М.: ИЛ, 1958.
32. H. Sellars and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **103**, 463 (1984).
33. H. Sellars, *Chem. Phys. Lett.* **108**, 339 (1984).
34. N.C. Handy, Y. Yamaguchi, and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **84**, 4481 (1986).
35. N.C. Handy and A.M. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 425 (1996).
36. W. Kutzelnigg, *Mol. Phys.* **90**, 909 (1997).
37. W. Cencek and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 383 (1997).
38. J. Komasa, W. Cencek, and J. Rychlewski, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 293 (1999).
39. H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **161**, 220 (1937).
40. E. Teller, *J. Phys. Chem.* **41**, 109 (1937).
41. R. Englman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley & Sons, New York, 1972.
42. I.B. Bersuker and V.Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
43. I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, Wiley & Sons, New York, 1996.
44. G. Herzberg and H.C. Longuet-Higgins, *Disc. Farad. Soc.* **35**, 77 (1963).
45. M. Baer, *Chem. Phys.* **259**, 123 (2000).
46. D. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
47. W. Kolos, *Adv. Quant. Chem.* **5**, 99 (1970).
48. J. Rychlewski, *Adv. Quant. Chem.* **31**, 173 (1999).
49. W. Kolos and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98**, 3960 (1993).
50. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **103**, 1792 (1995).
51. A. Balakrishnan, V. Smith, and B.P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2149 (1992).
52. Ch. Jungen, I. Dabrowski, G. Herzberg, and M. Vervloet, *J. Mol. Spectr.* **153**, 11 (1992).
53. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **78**, 6173 (1983).
54. F. Luo, G. Kim, G.C. Mc Bane, C.F. Giese, and W.R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **98**, 9687; 10086 (1993).
55. Н. Мотт, Г. Мэсси, *Теория атомных столкновений*. – М.: Мир, 1969.
56. Дж. Хастгэд, *Физика атомных столкновений*. – М.: Мир, 1965.
57. I. Armdur, and R.R. Bertrand, *J. Chem. Phys.* **36**, 10 (1962).
58. P.E. Philipson, *Phys. Rev.* **125**, 1981 (1962).
59. W.R. Thorson, *J. Chem. Phys.* **39** 1431(1963); *Ibid.*, **41**, 3881 (1964).
60. *Methods of Experimental Physics*, eds. B. Bederson and W.L. Fete, Academic Press, New York, 1967, Vol.8, Chapter 3.
61. Л. Д. Ландау, *Physik. Z. Sowjetunion* **2**, 46 (1932).
62. C. Zener, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **137**, 696 (1932).
63. E.C. G. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta* **5**, 369 (1932).
64. W. Lichten, *Phys. Rev.* **131**, 229 (1963); *Ibid.* **139**, A 27 (1965).
65. F.T. Smith, *Phys. Rev.* **179**, 111 (1969).
66. M.Baer, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 112 (1975).
67. C.A. Mead and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **77**, 6090 (1982).
68. A. Kuppermann, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, eds. R.E. Wyatt and J.Z.H. Zang, Marcel Dekker, New York, 1996, pp.411-472.

69. R. Baer, D.M. Charutz, R. Kozloff, and M. Baer, *J. Chem. Phys.* **105**, 9141 (1996).
70. S. Adhikari and G.D. Billing, *J. Chem. Phys.* **111**, 40 (1999).
71. H. Köppel and W. Domske, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P.v.R. Schleyer, Wiley & Sons, Chichester, 1998, pp. 3166-3182.
72. A.J.C. Varandas, in *Fundamental World of Quantum Chemistry*, eds. E.J. Brändas and E.S. Kryachko, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2003, Vol.2, pp.33-92.
73. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. – М.: Наука, 1982.
74. B. Jeziorski, B. Moszyński, and K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **94**, 1887 (1994).
75. G. Chałasiński and M.M. Szcześniak, *Chem. Rev.* **94**, 1793 (1994).
76. B.M. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
77. J. Mutto, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **17**, 629 (1943).
78. Дж. Слэтер, *Электронная структура молекул*. – М.: Мир, 1965.

ТИПЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ: КАЧЕСТВЕННАЯ КАРТИНА

2.1 Прямые электростатические взаимодействия

2.1.1 Общие выражения

Гамильтониан системы, состоящей из двух взаимодействующих молекул A и B , после отделения центра масс (см. ПЗ.1) может быть представлен в виде суммы гамильтонианов, отвечающих изолированным молекулам, $H_0 = H_A + H_B$ и оператора электростатического взаимодействия между молекулами V

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

$$V = - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a e^2}{r_{aj}} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{a=1}^{n_A} \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}}, \quad (2.2)$$

где a и b — индексы ядер, а i и j обозначают электроны, принадлежащие молекулам A и B соответственно. В этой и последующих главах мы всюду будем использовать адиабатическое приближение, так что индекс e , указывающий, что электроны движутся в поле неподвижных ядер, см. уравнения (ПЗ.8) и (ПЗ.10), будет в дальнейшем опускаться.

На больших расстояниях оператор V можно рассматривать как малое возмущение. Пренебрегая обменным взаимодействием электронов, волновую функцию системы в нулевом порядке можно представить как простое произведение волновых функций изолированных молекул:

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

где n и m обозначают набор квантовых чисел изолированных молекул.

Энергия прямого электростатического взаимодействия выражается членом первого порядка теории возмущений (ТВ), см. П.3, уравнение (ПЗ.94); она равна среднему значению оператора возмущения на волновой функции нулевого порядка:

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

Уравнение (2.4) может быть выражено через электронную плотность, поскольку в квантовой механике, в отличие от классической, заряды распределены непрерывно с плотностью вероятности, определяемой как $|\Psi(r, R)|^2$. В адиабатическом приближении координаты ядер R фиксированы; ядра рассматриваются как точечные заряды. Электроны распределены в пространстве с плотностью:

$$\rho_{nn}^A(i) = N_A \int |\Psi_n^A(1, \dots, i, \dots, N_A)|^2 dV^{(i)}, \quad (2.5)$$

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

для молекул A и B соответственно. Цифры в уравнениях (2.5) обозначают координаты электрона, $dV^{(i)}$ – элемент объема конфигурационного пространства всех электронов, принадлежащих молекуле A , за исключением i -го электрона. В уравнениях (2.5) знак интегрирования подразумевает также суммирование по спинам всех электронов. Множитель, стоящий перед интегралом, учитывает сохранение электрического заряда, поскольку интегрирование ρ_{nn}^A по всему пространству должно давать общее число электронов в молекуле A .

Подставляя (2.2) в (2.4) и принимая во внимание определение электронной плотности (2.5), можно прийти к следующему выражению для энергии электростатического взаимодействия двух молекул:

$$E_{el}^{(1)} = - \sum_a Z_a e \int \rho_{mm}^B(j) \frac{1}{r_{aj}} dV_j - \sum_b Z_b e \int \rho_{nn}^A(i) \frac{1}{r_{bi}} dV_i + \int \rho_{nn}^A(i) \rho_{mm}^B(j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_i dV_j + \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}}. \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) для $E_{el}^{(1)}$ может рассматриваться как классическая энергия электростатического взаимодействия двух заряженных электронных облаков и точечных заряженных ядер. Первые два члена отвечают притяжению ядер одной молекулы и электронной плотности другой. Третий и четвертый члены отвечают энергии отталкивания электронных распределений и заряженных ядер соответственно.

На больших расстояниях зарядовые распределения молекул не перекрываются. С хорошей степенью точности электростатическая энергия может быть представлена как сумма нескольких первых членов разложения $E_{el}^{(1)}$ по степеням $1/R$. Разложения подобного вида базируются на *мультипольных моментах* зарядового распределения.

2.1.2 Мультипольные моменты

Как хорошо известно из электростатики [1–3], потенциал, создаваемый системой зарядов, на расстояниях, превышающих размеры системы, может быть представлен как ряд по мультипольным моментам. Выпишем несколько первых членов этого разложения в декартовой системе в точке с радиус-вектором \mathbf{R}

$$\begin{aligned} \varphi(R) = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} = \frac{q}{R} + \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{R}}{R^3} + \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha\beta} \frac{X_\alpha X_\beta}{R^5} + \\ + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \Omega_{\alpha\beta\gamma} \frac{X_\alpha X_\beta X_\gamma}{R^7} + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{X_\alpha X_\beta X_\gamma X_\delta}{R^9} + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Разложение (2.7) есть ряд Тейлора по степеням X_a/R , а X_a обозначает декартовы компоненты \mathbf{R} ($\alpha = 1, 2, 3$). Начало координат находится внутри системы зарядов; q – полный заряд системы, \mathbf{d} – вектор дипольного момента, $Q_{\alpha\beta}$, $\Omega_{\alpha\beta\gamma}$ и $\Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – тензоры квадрупольного¹⁾, октупольного и гексадекапольного моментов соответственно:

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

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

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

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2} \sum_i e_i [5x_{i\alpha} x_{i\beta} x_{i\gamma} - r^2 (x_{i\alpha} \delta_{\beta\gamma} + x_{i\beta} \delta_{\alpha\gamma} + x_{i\gamma} \delta_{\alpha\beta})], \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{8} \sum_i e_i [35x_{i\alpha} x_{i\beta} x_{i\gamma} x_{i\delta} - 5r^2 (x_{i\alpha} x_{i\beta} \delta_{\gamma\delta} + \\ + x_{i\alpha} x_{i\gamma} \delta_{\beta\delta} + x_{i\alpha} x_{i\delta} \delta_{\beta\gamma} + x_{i\beta} x_{i\gamma} \delta_{\alpha\delta} + x_{i\beta} x_{i\delta} \delta_{\alpha\gamma} + \\ + x_{i\gamma} x_{i\delta} \delta_{\alpha\beta}) + r^4 (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma})], \end{aligned} \quad (2.12)$$

где $x_{i\alpha}$ – декартовы компоненты \mathbf{r}_i , а δ – символ Кронекера. Очевидно, что мультипольные моменты зависят от распределения зарядов и не зависят от точки наблюдения \mathbf{R} .

Общее выражение для тензора момента m -го ранга в декартовых координатах имеет следующий вид:

$$M_{\alpha\beta\dots\mu} = \frac{(-1)^m}{m!} \sum_i e_i r^{2m+1} \frac{\partial^m}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{i\beta} \dots \partial x_{i\mu}} \left(\frac{1}{r} \right). \quad (2.13)$$

¹⁾ В этой книге используется определение квадрупольного момента, принятое в работе Букингема [3]. Другие авторы определяют квадрупольный момент иначе: так, в учебнике Ландау и Лифшица [1], а также Гиршфельдера с соавт. [4] его величина в два раза больше, чем величина, получаемая по уравнению (2.10).

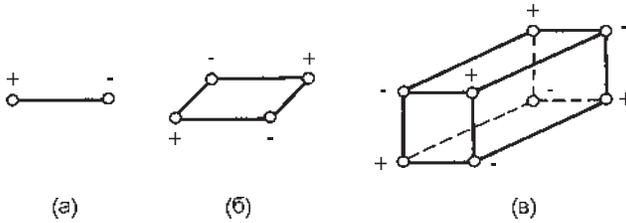


Рис. 2.1. Система точечных зарядов, обладающая а) дипольным, б) квадрупольным, в) октупольным моментами.

Читатель может проверить, что для $m = 1$ выражение (2.13) переходит в (2.9) для дипольного момента, для $m = 2$ оно совпадает с (2.10) для квадрупольного момента и т. д. Тензоры мультипольных моментов в декартовых координатах, определяемые (2.10)–(2.13) симметричны по всем своим индексам.

Для непрерывных зарядовых распределений, как это имеет место для плотности распределения электронов в атомах и молекулах, суммы по точечным зарядам i в (2.8)–(2.13) должны быть заменены на интегралы по всему конфигурационному пространству атома или молекулы. Например, квадрупольный момент будет выражаться как:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) [3x_{\alpha}x_{\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta}] dV, \quad (2.14)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ – одноэлектронная плотность (2.5).

Первый член в уравнении (2.7) отвечает приближению, когда заряд всех частиц системы собран в начале координат. Второй член определяется дипольным моментом и убывает как $1/R^2$. Он выражается скалярным произведением двух векторов и, таким образом, пропорционален косинусу угла между \mathbf{d} и \mathbf{R} , см. (П2.12). Потенциал, создаваемый диполем, достигает максимума по направлению вектора дипольного момента. Если данная система зарядов нейтральна (ее полный заряд равен нулю), что характерно для атомов и молекул, то член с дипольным моментом становится ведущим.

Нейтральная система с ненулевым дипольным моментом моделируется системой из двух равных по абсолютной величине и противоположных по знаку зарядов (рис. 2.1а). Дипольный момент равен

$$\mathbf{d} = e\mathbf{r}_+ - e\mathbf{r}_- = e\Delta\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

где $\Delta\mathbf{r}$ – вектор с длиной, равной расстоянию между зарядами, и направлением от отрицательного заряда к положительному. Дипольный момент системы имеет то же направление и не зависит от выбора начала системы координат. Покажем, что это свойство выполняется для любой нейтральной системы.

Радиус-векторы i -го заряда в двух координатных системах, смещенных друг относительно друга на вектор \mathbf{a} , связаны следующим образом:

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}. \quad (2.16)$$

Далее дипольный момент в штрихованной системе координат запишется как:

$$\mathbf{d}' = \sum_i e_i \mathbf{r}'_i = \sum_i e_i \mathbf{r}_i + \mathbf{a} \sum_i e_i. \quad (2.17)$$

Таким образом, в случае системы с нулевым общим зарядом, получается, что $\mathbf{d}' = \mathbf{d}$. Если же данная система имеет ненулевой общий заряд, то можно выбрать начало системы отсчета таким образом, что дипольный момент будет равен нулю. В этом случае

$$\mathbf{a} = - \sum_i e_i \mathbf{r}_i / \sum_i e_i. \quad (2.18)$$

Вектор \mathbf{a} определяет положение *центра зарядов* аналогично тому, как определяется центр инерции для системы массивных тел.

Таким образом, для нейтральных систем дипольный момент – физическая характеристика зарядового распределения. Молекулы с ненулевым дипольным моментом называются *полярными*. В табл. 2.1 приводятся дипольные моменты руда молекул, более подробные данные можно найти в [5, 6].

Если дипольный момент нейтральной системы также равен нулю, то потенциал (2.7) определяется квадрупольным членом. Простейшая система точечных зарядов с ненулевым квадрупольным моментом образована двумя положительными и двумя отрицательными равными по абсолютному значению зарядами, размещенными в вершинах параллелограмма, как показано на рис. 2.16. Согласно определению (2.10), квадрупольный момент – симметричный тензор второго ранга. Таким образом, у него есть только шесть независимых компонент. Из определения $Q_{\alpha\beta}$ также следует, что сумма диагональных элементов равна нулю:

$$\sum_{\alpha=1}^3 Q_{\alpha\alpha} = 0, \quad (2.19)$$

что вытекает из соотношений

$$\sum_{\alpha} \delta_{\alpha\alpha} = 3, \quad \sum_{\alpha} x_{i\alpha}^2 = r_i^2.$$

Таким образом, квадрупольный момент имеет только пять независимых компонент.

Специальным выбором системы координат тензор $Q_{\alpha\beta}$ может быть приведен к виду, в котором лишь диагональные элементы отличны от нуля. Эти компоненты называются *главными значениями* $Q_{\alpha\beta}$. Из уравнения (2.19) следует, что только два главных значения независимы. В случае наличия осевой (аксиальной) симметрии (по отношению к оси z) направления главных осей в плоскости xu произвольно. В этом случае $Q_{xx} = Q_{yy}$. Далее из (2.19) следует, что

$$Q_{zz} = -2Q_{xx} = -2Q_{yy}, \quad (2.20)$$

Таблица 2.1. Значение дипольных и квадрупольных моментов некоторых молекул^а

Молекула	Дипольный момент ($d \times 10^{18}$ ед. СГС·см)	Квадрупольный момент ^б ($Q \times 10^{26}$ ед. СГС·см ²)
KF	8,585	-9,29
NaF	8,152	-1,97
LiF	6,330	-5,82
LiH	5,882	-5,0
HCN	2,986	4,4
BrCN	2,94	6,8
ClCN	2,80	6,6
NH ₃	1,47 [5]	-2,42±0,04 [8]
HF	1,736 [5]	1,75±0,02 [9]
HCl	1,07	3,8
HBr	0,788	4,0
HI	0,382	6,0
NO	0,158	-1,8
CO	0,1125 [5]	-1,44±0,03 [10]
CO ₂	0	-4,3
C ₂ H ₂ [11]	0	4,71±0,14
C ₂ H ₄	0	1,5
C ₆ H ₆	0	3,6
Cl ₂ [12]	0	2,4±0,12
N ₂ [12]	0	-1,09±0,07
F ₂ [13]	0	0,56
H ₂ [14]	0	0,46±0,02
O ₂ [15]	0	-0,3±0,1

^а Значения для молекул без ссылок взяты из работы [7].

^б Начало системы координат находится в центре масс.

и лишь одна компонента $Q_{\alpha\beta}$ независима. Обычно в качестве независимой выбирают Q_{zz} и называют ее квадрупольным моментом. К примеру, все линейные неполярные молекулы обладают осевой симметрией и характеризуются квадрупольным моментом. Значения квадрупольных моментов ряда неполярных молекул приведены в табл. 2.1.

Квадрупольный момент не зависит от выбора начала системы координат в случае, если полный заряд и дипольный момент системы равны нулю, как это имеет место в случае неполярных молекул. Если дипольный момент отличен от нуля, то можно выбрать начало системы отсчета так, что квадрупольный момент станет нулевым. Такая точка называется *центром диполей* (по аналогии с центром зарядов). Таким образом, для полярных молекул квадрупольный момент не может служить характеристикой молекулы. Значения квадруполь-

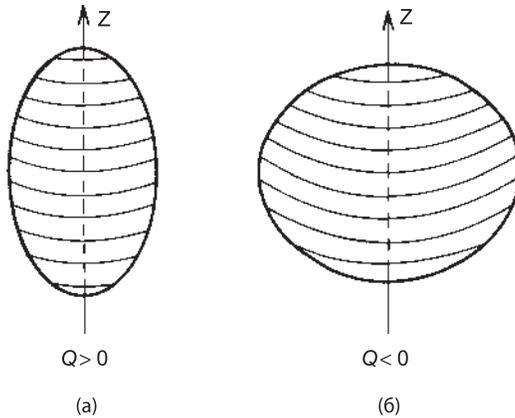


Рис. 2.2. Связь распределения зарядов со знаком квадрупольного момента:
 а) вытянутое распределение, $Q > 0$; б) сплюснутое распределение,
 $Q < 0$.

ных моментов, представленные в табл. 2.1, для полярных молекул относятся к системе координат с началом в центре масс.

Потенциал, создаваемый квадрупольным моментом с компонентами (2.20), получается прямым суммированием в соответствующем члене равенства (2.7) и равен

$$\varphi_Q = \frac{Q}{2R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{Q}{R^3} P_2(\cos \theta), \quad (2.21)$$

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

Значение квадрупольного момента Q представляет собой отклонение истинного распределения зарядов от сферически-симметричного. В действительности, согласно определению (2.10), имеем

$$Q \equiv Q_{zz} = 1/2 \sum_i e_i (3z_i^2 - r_i^2). \quad (2.22)$$

В случае сферически-симметричного распределения зарядов получаем

$$\sum_i e_i z_i^2 = \sum_i e_i x_i^2 = \sum_i e_i y_i^2 = \frac{1}{3} \sum_i e_i r_i^2, \quad (2.23)$$

а из (2.22) следует, что $Q = Q_{zz} = Q_{xx} = Q_{yy} = 0$. Положительный знак Q означает, что $\sum_i e_i z_i^2 > \frac{1}{3} \sum_i e_i r_i^2$, то есть зарядовое распределение вытянуто вдоль оси z . Отрицательное значение Q означает сплюснутое распределение зарядов, см. рис. 2.2.

Равенства $Q_{zz} = Q_{xx} = Q_{yy} = 0$, тем не менее, не являются достаточными условиями того, что распределение зарядов обладает сферической симметрией, поскольку система может иметь моменты высших порядков, например октупольный (2^3 -польный) момент. Система зарядов, обладающая октупольным моментом, приведена на рис. 2.1в. Потенциал, создаваемый подобной системой зарядов, спадает пропорционально $1/R^4$, см. (2.7).

С увеличением порядка моментов запись мультипольных моментов в виде симметричных тензоров в декартовых координатах становится неудобной ввиду трудности определения независимых компонент. Оказывается, 2^l -польный момент ведет себя как неприводимый сферический тензор l -го ранга (см. П2.2.6) и может быть выражен через сферические функции:

$$Q_l^m = - \sum_i \left[\frac{4\pi}{2l+1} \right]^{1/2} e_i r_i^l Y_l^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (2.24)$$

Каждый неприводимый сферический тензор характеризуется значением l и имеет $2l + 1$ независимую компоненту:

- $l = 1$ 2-польный, диполь,
- $l = 2$ 2^2 -польный, квадруполь,
- $l = 3$ 2^3 -польный, октуполь,
- $l = 4$ 2^4 -польный, гексадекаполь.

Связь сферических и декартовых компонент дипольного и квадрупольного моментов следующая:

$$\begin{aligned} Q_1 &= d_z, & Q_1^\pm &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} (d_x \pm i d_y), \\ Q_2^2 &= Q_{zz}, & Q_2^{\pm 1} &= -\sqrt{\frac{2}{3}} (Q_{xz} \pm i Q_{yz}), \\ Q_2^{\pm 2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (Q_{xx} - Q_{yy} \pm 2i Q_{xy}). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Молекулярная симметрия уменьшает число независимых компонент 2^l -польного момента. Справедлива следующая теорема [7]:

если молекула обладает поворотной осью n -ого порядка, только одна независимая скалярная величина определяет тензор электрического мультипольного момента ранга $p < n$.

Для квадрупольного момента этот результат получен нами ранее, см. (2.20).

Для октупольного момента отсюда следует, что

$$\Omega \equiv \Omega_{zzz} = -2\Omega_{xxx} = -2\Omega_{yyy}. \quad (2.26)$$

Выше было показано, что дипольный момент незаряженной системы не зависит от выбора начала координат. Этот результат – частный случай следующей теоремы:

первый отличный от нуля 2^l -польный момент и только он не зависит от выбора системы координат.

Таким образом, любая система зарядов характеризуется значением своего первого отличного от нуля мультипольного момента. Это, однако, не означает, что разложение в ряд по мультиполям невозможно, а лишь говорит о том, что все члены такого разложения, кроме первого, зависят от выбора начала системы координат. Чаще всего начало отсчета помещают в центр масс системы.

Используя теорию групп, возможно определить первый отличный от нуля мультипольный момент для молекулы с данной точечной группой симметрии. 2^l -Польный момент преобразуется по неприводимому представлению $D^{(l)}$ группы \mathbf{R}_3 . Характеры, отвечающие повороту на угол α , даны в приложении 2, (П2.190). Для того чтобы найти характеры других операций точечных групп, заметим, что операция инверсии I меняет знак сферической гармоники в том случае, когда ее ранг – нечетное число. В общем случае имеем:

$$\chi^{(l)}(I) = (-1)^l (2l + 1). \quad (2.27)$$

Характер операции отражения в плоскости σ и зеркально-поворотной оси S_n может быть найден, если представить их как

$$\sigma = IC_2, \quad S_n = \sigma C_n. \quad (2.28)$$

В результате

$$\chi^{(l)}(\sigma) = (-1)^l \chi^{(l)}(\pi); \quad \chi^{(l)}(S_n) = (-1)^l \chi^{(l)}\left(\frac{2\pi}{n} + \pi\right) \quad (2.29)$$

где $\chi^{(l)}(\alpha)$ задается равенством (П2.190).

Часто основное состояние молекулярной системы принадлежит полносимметричному неприводимому представлению ее точечной группы. Обычно оно обозначается как A_1 или A_g . Условие существования ненулевого 2^l -польного момента у молекулы с точечной группой \mathbf{G} в основном электронном состоянии – это наличие полносимметричного неприводимого представления группы \mathbf{G} в разложении приводимого представления $\Gamma^{(l)}$, образованного сферическими гармониками Y_{lm} .

В качестве иллюстрации применения теоретико-групповых методов для определения ненулевых мультипольных моментов в поле заданной симметрии рассмотрим точечную группу \mathbf{C}_{2h} . Эта группа может быть представлена как прямое произведение $\mathbf{C}_{2h} = \mathbf{C}_2 \times \mathbf{C}_i$, то есть группа обладает центром инверсии. Неприводимые представления группы \mathbf{C}_{2h} и характеры неприводимых представлений $\Gamma^{(l)}$ с $l = 1$ до 4, рассчитанные по уравнениям (П2.190), (2.27) и (2.29), приведены в табл. 2.2. Используя (П2.137) для разложения приводимого представления на неприводимые компоненты, получаем следующее разложение:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)} &= A_u + 2B_u \\ \Gamma^{(2)} &= 3A_g + 2B_g \\ \Gamma^{(3)} &= 3A_u + 4B_u \\ \Gamma^{(4)} &= 5A_g + 4B_g \end{aligned}$$

Таблица 2.2. Характеры неприводимых представлений группы C_{2h} и неприводимые представления $\Gamma^{(l)}$

C_{2h}	E	C_2	σ_h	I
A_g	1	1	1	1
A_u	1	1	-1	-1
B_g	1	-1	-1	1
B_u	1	-1	1	-1
$\chi^{(1)}$	3	-1	1	-3
$\chi^{(2)}$	5	1	1	5
$\chi^{(3)}$	7	-1	1	-7
$\chi^{(4)}$	9	1	1	9

Таблица 2.3. Значения l для первых отличных от нуля 2^l -польных моментов молекул различной симметрии в основном электронном состоянии

Группа	n	nv	s	$\frac{nh,}{n>1}$	S_n	D_n	D_{nd}	D_{nh}	T_d	O_h	I_h	K_h
ℓ	1	1	1	2	2	2	2	2	3	4	6	нет

Отсюда следует, что первым отличным от нуля мультипольным моментом в поле симметрии C_{2h} является квадрупольный, а вторым – гексадекапольный моменты соответственно. Этот результат является следствием общего утверждения:

для молекул, обладающих центром инверсии, все тензоры нечетного ранга нулевые.

Первые отличные от нуля мультипольные моменты для ряда молекул с различными точечными группами симметрии даны в табл. 2.3.

Так, для того чтобы $d = 0$, молекула должна иметь более двух осей симметрии, центр инверсии или зеркально-поворотную ось. Квадрупольный момент характеризует распределение заряда во всех двухатомных гомоядерных молекулах (H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 и др.), бензоле, этилене и им подобных. Октупольный момент является физической характеристикой, описывающей распределение заряда в молекулах с симметрией T_d (CH_4 , CF_4 и др.), которые обладают зеркально-поворотной осью четвертого порядка и, согласно приведенной выше теореме, могут быть охарактеризованы одной скалярной величиной Ω . Ее значения вместе со значениями гексадекапольного момента (второго члена в мультипольном разложении для молекул симметрии T_d) представлены в табл. 2.4 для ряда молекул с симметрией тетраэдра.

Как уже было сказано, у молекул с центром инверсии все тензоры нечетного ранга нулевые. По этой причине все молекулы с точечной группой симметрии O_h (SF_6 , OsF_8 и др.) характеризуются наличием лишь гексадекапольного момента. В этом случае $\Omega = 0$ (ранг $l = 3$) и первым отличным от нуля мультипольным моментом является гексадекапольный момент. По этой же причине

Таблица 2.4. Молекулярные октупольные и гексадекапольные моменты

	CH ₄	CF ₄	SiH ₄	NH ₄ ⁺
Октупольный момент $\Omega \times 10^{34}$ ед. СГС см ³	4,5	4,4	6,62	6,31
Гексадекапольный момент ^a $\Phi \times 10^{42}$ ед. СГС см ⁴	-6,0		-16,6	-6,25

^a Начало системы координат находится в центре масс. Оси параллельны граням куба, содержащего атомы в чередующихся вершинах:

$$\Phi = \Phi_{zzzz} = \Phi_{xxxx} = \Phi_{yyyy} = -16\Phi_{zzyy} = -16\Phi_{xxyy}$$

в мультипольном разложении для таких молекул, как H₂, N₂, O₂ и др., следующим после квадрупольного вклада идет гексадекапольный. Таким образом, гексадекапольный момент не такая уж экзотика, как это может показаться на первый взгляд.

Молекулы, принадлежащие к точечной группе икосаэдра I_h (фуллерен и некоторые его производные), характеризуются очень высоким мультипольным моментом с $l = 6$. Это 2⁶-польный момент.

2.1.3 Мультиполь-мультипольное взаимодействие

Энергия электростатического взаимодействия двух систем зарядов A и B может рассматриваться как потенциальная энергия одной системы зарядов во внешнем поле, создаваемом другой системой:

$$V_{AB} = \sum_{i \in A} e_i \varphi_B(r_i), \quad (2.30)$$

где $\varphi_B(r_i)$ – потенциал, создаваемый системой B в точках нахождения зарядов системы A . Если системы находятся на значительном удалении друг от друга, потенциал $\varphi_B(r_i)$ изменяется незначительно в области, занимаемой системой A . В этом случае его можно разложить в ряд Тейлора по степеням r_i в точке 0_A , находящейся внутри системы A :

$$\varphi_B(r_i) = \varphi_B(0_A) + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial x_{\alpha}} \right)_{0_A} x_{i\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{0_A} x_{i\alpha} x_{i\beta} + \dots \quad (2.31)$$

Вычитая из φ_B величину, тождественно равную нулю

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

поскольку потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta \varphi = 0$ (определение оператора Δ дано в (П2.54)) и подставляя это тождество в уравнение (2.31), получаем V_{AB} как функцию мультипольных моментов системы A :

$$\begin{aligned}
V_{AB} &= \varphi_B(0_A) \sum_{i \in A} e_i + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \varphi_B}{\partial x_{\alpha}} \right)_{0_A} \sum_{i \in A} e_i x_{i\alpha} + \\
&+ \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{0_A} \frac{1}{2} \sum_{i \in A} e_i \left(x_{i\alpha} x_{i\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} r_i^2 \right) + \dots \quad (2.32) \\
&= q_A \varphi_B(0_A) + \mathbf{d}_A (\nabla \varphi_B)_{0_A} + \frac{1}{3} \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha\beta}^A \left(\frac{\partial^2 \varphi_B}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right)_{0_A} + \dots,
\end{aligned}$$

где использовано определение векторного оператора ∇ .

Предполагается, что расстояние между системами зарядов велико и потенциал φ_B можно разложить в ряд по мультиполям (2.7) в точке 0_A . Вектор \mathbf{R} в уравнении (2.7) соединяет точки 0_A и 0_B , находящиеся внутри систем A и B соответственно. Подставляя это разложение в уравнение (2.32), находим, что первая группа слагаемых отвечает монополь-мультипольным взаимодействиям, вторая – диполь-мультипольным и т. д. Члены монополь-монопольного, монополь-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия приведены ниже:

$$V_{AB} = \frac{q_A q_B}{R} + \frac{q_A (\mathbf{d}_B \mathbf{R}) - q_B (\mathbf{d}_A \mathbf{R})}{R^3} + \frac{\mathbf{d}_A \mathbf{d}_B}{R^3} - \frac{3 (\mathbf{d}_A \mathbf{R}) (\mathbf{d}_B \mathbf{R})}{R^5}. \quad (2.33)$$

Для читателя, незнакомого с векторным исчислением, приведем более подробный вывод выражения для энергии диполь-дипольного взаимодействия (последние два члена в (2.33)). Подставляя в дипольное слагаемое уравнения (2.32) дипольный член мультипольного разложения (2.7) потенциала φ_B и применяя формулы векторного исчисления (П2.1), приходим к следующему соотношению, которое необходимо вычислить:

$$E_{dd} = \mathbf{d}_A \cdot \nabla \left(\frac{\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R}}{R^3} \right) = \frac{\mathbf{d}_A}{R^3} \cdot \nabla (\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R}) + (\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R}) \mathbf{d}_A \cdot \nabla \left(\frac{1}{R^3} \right).$$

Используя формулы (П2.42) и (П2.38), правая часть может быть преобразована к виду:

$$\frac{\mathbf{d}_A \cdot \mathbf{d}_B}{R^3} - (\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R}) \mathbf{d}_A \cdot \frac{3 \nabla R}{R^4}.$$

Согласно (П2.39) $\nabla R = \mathbf{R}/R$, что приводит к хорошо известному результату:

$$E_{dd} = \frac{\mathbf{d}_A \cdot \mathbf{d}_B}{R^3} - \frac{3 (\mathbf{d}_A \cdot \mathbf{R}) (\mathbf{d}_B \cdot \mathbf{R})}{R^5}. \quad (2.34)$$

Из определения скалярного произведения (П2.12) легко видеть, что наибольшая величина диполь-дипольного притяжения ($E_{dd} = -2d_A d_B / R^3$) отвечает параллельной конфигурации, а наибольшее отталкивание ($E_{dd} = 2d_A d_B / R^3$) – антипараллельной. Если один из взаимодействующих диполей перпендикулярен вектору \mathbf{R} , а ориентация диполей взаимно перпендикулярная, то $E_{dd} = 0$.

Выражения (2.34) и (2.33) отвечают классическому электростатическому взаимодействию. В квантовой механике электростатическое взаимодействие

должно фигурировать в матричном элементе (2.4) как оператор. Для полярных молекул член диполь-дипольного взаимодействия – первый член в мультипольном разложении. Если обе молекулы находятся в основном электронном состоянии, то

$$E_{el}^{(1)}(dd) = \frac{\mathbf{d}_{00}^A \mathbf{d}_{00}^B}{R^3} - \frac{3(\mathbf{d}_{00}^A \mathbf{R})(\mathbf{d}_{00}^B \mathbf{R})}{R^5}, \quad (2.35)$$

где \mathbf{d}_{00}^A – среднее значение дипольного момента молекулы A в основном электронном состоянии:

$$\mathbf{d}_{00}^A = \langle \Psi_0^A | \mathbf{d} | \Psi_0^A \rangle. \quad (2.36)$$

Согласно табл. 2.3, за исключением молекул с точечной группой симметрии C_s , C_n и C_{nv} , дипольный момент основного состояния нулевой. Однако в возбужденных состояниях таких молекул он может быть отличен от нуля.

Общее выражение оператора электростатического взаимодействия через неприводимые сферические тензоры (2.24) выводится в разд. 3.1 и имеет следующий вид (ось $z \parallel \mathbf{R}$ и \mathbf{R} направлен от A к B):

$$V_{AB} = \frac{q_A q_B}{R} + q_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}} + q_A \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{Q_l^0(B)}{R^{l+1}} + \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_<}^{l_<} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B), \quad (2.37)$$

$$F(l_1, l_2, m) = (-1)^{l_2} \frac{(l_1 + l_2)!}{[(l_1 + m)!(l_1 - m)!(l_2 + m)!(l_2 - m)]^{1/2}}, \quad (2.38)$$

где $l_<$ в последней сумме в уравнении (2.37) означает $\min(l_1, l_2)$.

В молекулах суммирование по зарядам в выражении для мультипольных моментов (2.24) распадается на ядерные и электронные вклады:

$$Q_l^m(A) = \sum_{a=1}^{n_A} Z_a e \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} R_a^l Y_l^m(\theta_a, \varphi_a) - \sum_{i=1}^{N_A} e \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r_i^l Y_l^m(\theta_i, \varphi_i). \quad (2.39)$$

К примеру, вектор дипольного момента имеет следующий вид:

$$\mathbf{d}_A = \sum_{a=1}^{n_A} Z_a e \mathbf{R}_a - \sum_{i=1}^{N_A} e \mathbf{r}_i. \quad (2.40)$$

Зависимость каждого члена мультиполь-мультипольного взаимодействия от расстояния может быть найдена по табл. 2.5. Соответствующая зависимость

Таблица 2.5. Зависимость мультиполь-мультипольного взаимодействия от расстояния

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

от расстояния определяется выражением $R^{-(l_1+l_2+1)}$, которое следует из общего мультиполь-мультипольного разложения (2.37). Электростатическое взаимодействие между двухатомными гомоядерными молекулами определяется квадруполь-квадрупольным членом пропорциональным $1/R^5$. В случае тетраэдрических молекул, например метана, ведущий член отвечает октуполь-октупольному взаимодействию ($1/R^7$). Как уже отмечалось в разд. 1.2 этой главы, гексадекапольные моменты не столь редки, например, молекула этилена (симметрии D_{2h}) имеет нулевой дипольный и октупольный моменты. Таким образом, второй член мультипольного разложения энергии взаимодействия двух молекул этилена отвечает квадруполь-гексадекапольному взаимодействию ($1/R^7$) (см. табл. 2.5). Более детально мультипольное разложение и мультиполь-мультипольные взаимодействия рассмотрены в разд. 3.1.

Как видно из табл. 2.3, первый ненулевой мультипольный момент при наличии симметрии I_h имеет $l = 6$. Таким образом, молекула фуллерена характеризуется 2⁶-польным моментом, а все моменты с $l < 6$ нулевые ввиду очень высокой симметрии. Как следствие, электростатическое взаимодействие молекул, обладающих симметрией I_h , имеет короткодействующий характер. На больших расстояниях прямое электростатическое взаимодействие неподвижных молекул фуллерена убывает как $\sim 1/R^{13}$, что следует из табл. 2.5, обобщенной на случай 2⁶-польных моментов, или разложения (2.37).

Зависимость коэффициентов мультипольного разложения энергии взаимодействия от выбора начала системы координат была исследована Эймосом и Криспином [16]. Они рассмотрели взаимодействие протона с молекулой LiH. В этом случае лишь дипольный момент LiH не зависит от выбора начала системы отсчета, в то время как высшие моменты зависят. Наилучшая сходимость монополь-мультипольных разложений была достигнута при выборе начала системы координат в центре заряда или центре диполя (эти два разложения весьма близки, см. табл. 2.6). Несмотря на это, чаще всего начало отсчета помещают в центр масс, поскольку его положение легко определить.

Как уже было упомянуто, мультипольное разложение справедливо при больших расстояниях между взаимодействующими системами. Необходимое условие его применимости – отсутствие перекрывания между соответствующими зарядовыми распределениями. Однако делокализация заряда в кван-

Таблица 2.6. Сходимость мультипольного разложения энергии взаимодействия LiH-H^+ [16] (моменты даны в а. е., энергия – в 10^{-3} Хартри^а)

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

^а R определяет расстояние от протона до атома Li. Символы 1, 2 и 3 обозначают число учтенных членов мультипольного разложения.

товой механике приводит к наличию такого перекрытия в любом случае. Поскольку оно экспоненциально убывает с расстоянием, вычисление энергии взаимодействия путем разложения в ряд по мультиполям отвечает пренебрежению экспоненциально затухающими членами. В результате это приводит к асимптотическому характеру сходимости мультипольного разложения, то есть точный результат может быть получен лишь в пределе $R \rightarrow \infty$. На любых конечных расстояниях мультипольное разложение дает хорошее приближение к истинному взаимодействию лишь до определенного члена; добавление последующих членов приводит к увеличению ошибки, см. разд. 3.1.4.

Величина мультиполь-мультипольных взаимодействий зависит от взаимной ориентации молекул. Если молекулы не фиксированы, то вероятность различных ориентаций определяется распределением Больцмана: $\exp[-V(R, \Omega)/kT]$, где Ω – набор углов Эйлера, определяющих взаимную ориентацию молекул. В случае свободно вращающихся молекул необходимо провести квантово-механическое усреднение по всем вращательным состояниям каждой молекулы. Можно доказать, что такое усреднение эквивалентно классическому интегрированию по всем возможным ориентациям молекулы в пространстве. Поскольку на больших расстояниях энергия взаимодействия мала, то при не слишком низких температурах, таких что $kT \gg V$, больцмановская экспонента может быть аппроксимирована первым членом ее разложения в ряд Тейлора. Следовательно, матричный элемент будет содержать оператор $V(1 - V/kT)$. Разлагая V в ряд по мультиполям и усредняя по возможным ориентациям, получаем

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

где черта означает усреднение по ориентациям, а скобки – квантово-механическое усреднение. Зависящий от температуры член $-V^2/kT$ дает нену-

левой вклад. В случае диполь-дипольного взаимодействия усреднение по ориентациям приводит к классическому выражению для ориентационной энергии (см. (1.10)):

$$-\frac{1}{kT} \langle V_{dd}^2 \rangle = -\frac{2}{3} \frac{(d_{nn}^A)^2 (d_{mm}^B)^2}{kT R^6}, \quad (2.41)$$

при этом значения дипольных моментов зависят от квантового состояния взаимодействующих молекул. Зависимость от R мультиполь-мультипольных вкладов в ориентационную энергию может быть найдена из табл. 2.5 возведением в квадрат величин каждого типа взаимодействий.

2.2 Резонансное взаимодействие

Резонансное взаимодействие возникает между молекулами, находящимися одна в основном, а другая – в возбужденном состояниях, если энергия перехода в возбужденное состояние в молекулах одинакова; в этом случае говорят, что *молекулы находятся в резонансе*. Подобная ситуация всегда имеет место при взаимодействии одинаковых молекул.

Рассмотрим систему, состоящую из двух молекул (атомов): молекулы A , исходно находящейся в возбужденном состоянии, и молекулы B в основном состоянии. При отсутствии взаимодействия между молекулами состояние системы описывается волновой функцией $\Psi_n^A \Psi_0^B$. По условию резонанса состояние, описываемое волновой функцией $\Psi_0^A \Psi_m^B$, обладает той же энергией, и имеет место вырождение. Соответствующая матрица 2×2 , определяющая поправки к энергии системы в первом порядке вырожденной теории возмущений, диагональна, если использовать симметричную (g) и антисимметричную (u) комбинации исходных функций нулевого порядка

$$\Psi_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_n^A \Psi_0^B \pm \Psi_0^A \Psi_m^B). \quad (2.42)$$

Поправка первого порядка к энергии взаимодействия определяется следующим выражением:

$$E_{g,u}^{(1)} = \langle \Psi_{g,u} | V | \Psi_{g,u} \rangle = \frac{1}{2} [\langle \Psi_n^A \Psi_0^B | V | \Psi_n^A \Psi_0^B \rangle + \langle \Psi_0^A \Psi_m^B | V | \Psi_0^A \Psi_m^B \rangle \pm 2 \langle \Psi_n^A \Psi_0^B | V | \Psi_0^A \Psi_m^B \rangle]. \quad (2.43)$$

Первые два члена в уравнении (2.43) представляют собой энергию прямого электростатического взаимодействия (см. (2.4)) между молекулой A в n -ом возбужденном состоянии и молекулой B в основном электронном состоянии, а также взаимодействие молекулы A в основном состоянии с молекулой B в m -ом возбужденном. Последний член отвечает взаимодействию переходных электронных плотностей молекул A и B

$$V_{n0,0m} = \langle \Psi_n^A \Psi_0^B | V | \Psi_0^A \Psi_m^B \rangle = \int \rho_{n0}^A(i) \rho_{0m}^B(j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_i dV_j \quad (2.44)$$

с одноэлектронными переходными плотностями

$$\rho_{n0}^A(i) = N_A \int \Psi_n^A(1, \dots, i, \dots, N_A)^* \Psi_0^A(1, \dots, i, \dots, N_A) dV^{(i)}, \quad (2.45)$$

$$\rho_{m0}^B(j) = N_B \int \Psi_m^B(1, \dots, j, \dots, N_B)^* \Psi_0^B(1, \dots, j, \dots, N_B) dV^{(j)},$$

соответствующими переходу возбуждения с A на B :

$$A^* + B \rightarrow A + B^*. \quad (2.46)$$

В исследованиях по переносу энергии выражение (2.44) часто называют *резонансным интегралом*.

На достаточно больших расстояниях между взаимодействующими молекулами энергия взаимодействия может быть разложена в мультипольный ряд. В случае нейтральных молекул ведущим членом разложения будет член диполь-дипольного взаимодействия. В результате резонансное диполь-дипольное взаимодействие существует даже между неполярными молекулами. Поскольку резонансное взаимодействие появляется в первом порядке теории возмущений, оно убывает с расстоянием как $1/R^3$ и на больших расстояниях становится преобладающим в сравнении с диполь-дипольным поляризационным взаимодействием (см. разд. 2.3), которое убывает как $1/R^6$. Следует, однако, иметь в виду, что диполь-дипольное приближение становится неприменимым при малых расстояниях между взаимодействующими молекулами. В зависимости от четности стационарного состояния энергия взаимодействия (2.44) может быть как положительной, так и отрицательной.

Взаимодействие молекулы в возбужденном состоянии с молекулой в основном состоянии приводит к образованию так называемых *эксимерных комплексов*¹⁾, что проявляется в сдвигах частот поглощения и люминесценции. Одно из наиболее важных применений молекул в эксимерных состояниях – это эксимерный лазер [17]. Лазер на эксимерах ксенона является хорошим примером. В таком лазере атомы ксенона возбуждаются импульсом пучка электронов и образуют метастабильные эксимеры $\text{Xe} \dots \text{Xe}^*$. Излучательный переход в основное состояние димера приводит к отталкивательному состоянию Xe_2 . Это позволяет получать значительную инверсию заселенности, необходимую для эффективного лазерного излучения.

Из вида функций, описывающих состояния взаимодействующей системы (2.42), следует, что возбуждение с равной вероятностью относится как к молекуле A , так и к молекуле B . Предположение, что в данный момент времени только одна молекула возбуждена, приводит к нестационарному состоянию, и в результате резонансного взаимодействия возбуждение переносится между молекулами с частотой, пропорциональной интегралу (2.44). Резонансное взаимодействие ответственно за появление экситонных состояний в молекулярных

¹⁾ Такие комплексы еще называют *эксиплексами*, от английского “excited complex”. В случае одинаковых молекул используют термин *эксимер* – “excited dimer”. — Прим. перев.

кристаллах [18, 19]. Ширина экситонной полосы, определяемая величиной резонансного интеграла, может достигать довольно больших величин. К примеру, в кристаллах антрацена резонансное расщепление низшего возбужденного состояния составляет 220 см^{-1} и достигает еще большей величины (575 см^{-1}) в кристаллах нафтацена [19].

В тех случаях, когда характерна быстрая диссипация возбуждения, переданного от молекулы-донора молекуле акцептора, и обратный перенос практически отсутствует, имеет место односторонний перенос энергии, лежащий в основе явлений сенсibilизированной люминесценции, резонансного тушения и ряда других. В этом случае вероятность переноса пропорциональна квадрату модуля резонансного интеграла, который в случае диполь-дипольных взаимодействий убывает как $1/R^6$. Теория такого безызлучательного переноса энергии была разработана Фёрстером [20] и Декстером [21]. Аналогичный механизм переноса возбуждения вследствие резонансного взаимодействия лежит в основе миграции энергии в кристаллах [18] и вдоль полимерной цепи при возбуждении одного из ее фрагментов [22].

Теория переноса заряда в полимерной цепи или миграции дырки в твердых телах

$$A_n^+ + A_{n'} \rightarrow A_n + A_{n'}^+ \quad (2.47)$$

была изложена в [23]. Эффективность таких процессов также определяется резонансным взаимодействием. В отсутствие динамического взаимодействия дырок гамильтониан Хаббарда [24], который широко используется в настоящее время в исследованиях высокотемпературной сверхпроводимости, может быть записан в виде:

$$H = \epsilon_0 \sum_n b_n^+ b_n + \sum_{n,n'} M_{nn'} b_n^+ b_{n'}, \quad (2.48)$$

где b_n^+ и b_n – операторы рождения и уничтожения дырок, ϵ_0 – энергия рождения дырки, а $M_{nn'}$ – так называемый интеграл перескока, характеризующий эффективность переноса заряда (перескока) от центра n к центру n' . Как отмечено в [23], интеграл перескока в теории многоэлектронных систем имеет смысл резонансного интеграла (2.44) и может быть записан в виде:

$$M_{nn'} = \langle \Psi_0 (A_n^+) \Psi_0 (A_{n'}) | V | \Psi_0 (A_n) \Psi_0 (A_{n'}^+) \rangle. \quad (2.49)$$

2.3 Поляризационное взаимодействие

Силы, возникающие вследствие поляризации одной молекулы другой называются *поляризационными силами*. Они описываются вторым и более высокими порядками теории возмущений Рэлея–Шрёдингера (разд. ПЗ.3.1). Во втором порядке энергия взаимодействия между двумя молекулами в основном состоянии описывается уравнением (ПЗ.102):

$$E_{pol}^{(2)} = - \sum'_{n,m} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}, \quad (2.50)$$

где штрих в суммировании означает, что квантовые числа n и m одновременно не принимают значения, отвечающие основным состояниям изолированных молекул. Сумма по n и m может быть представлена в виде двух сумм $E_{ind}^{(2)}$ и $E_{disp}^{(2)}$, имеющих разный физический смысл. Рассмотрим их по отдельности.

2.3.1 Индукционное взаимодействие

Выражение для индукционной энергии во втором порядке теории возмущений является частью общего выражения (2.50):

$$\begin{aligned} E_{ind}^{(2)} &= - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Psi_0^A \Psi_m^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_0^B | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A} = \\ &= - \sum_{m \neq 0} \frac{|V_{0m,00}|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|V_{n0,00}|^2}{E_n^A - E_0^A}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Первый член описывает электростатическое взаимодействие молекулы A , характеризуемой электронной плотностью основного состояния $\rho_{00}^A(i)$, см. (2.5), с молекулой B , характеризуемой функцией переходной электронной плотности, индуцированной молекулой A :

$$\rho_{m0}^B(j) = N_B \int \Psi_m^B(1, \dots, j, \dots, N_B)^* \Psi_0^B(1, \dots, j, \dots, N_B) dV^{(j)}. \quad (2.52)$$

Аналогично, второе слагаемое в формуле (2.51) отвечает взаимодействию молекулы B в ее основном состоянии с индуцированным распределением электронной плотности в молекуле A .

Матричный элемент оператора взаимодействия V (см. (2.2)), входящего в (2.51), может быть представлен в форме, аналогичной классическому выражению для взаимодействия двух пространственно распределенных зарядов. Принимая во внимание условие ортогональности волновых функций основного и возбужденного состояний, имеем:

$$V_{0m,00} = - \sum_a Z_a e \int \rho_{m0}^B(j) \frac{1}{r_{aj}} dV_j + \int \rho_{00}^A(i) \rho_{m0}^B(j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_i dV_j, \quad (2.53)$$

$$V_{n0,00} = - \sum_b Z_b e \int \rho_{n0}^A(i) \frac{1}{r_{bi}} dV_i + \int \rho_{n0}^A(i) \rho_{00}^B(j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_i dV_j. \quad (2.54)$$

Первый член в (2.53) отвечает взаимодействию электронов молекулы B , характеризуемой индуцированной электронной плотностью ρ_{m0}^B , с ядрами молекулы A , второй – с электронами молекулы A , характеризуемой электронной плотностью основного состояния ρ_{00}^A . Члены в (2.54) имеют аналогичный смысл.

Индукционная энергия взаимодействия атомов и молекул в их основных электронных состояниях всегда отрицательна, поскольку энергии основного состояния E_0^A и E_0^B отрицательны, а разности в знаменателях в первом и втором членах уравнения (2.51) положительны. Таким образом, для молекул в

основных состояниях индукционное взаимодействие всегда приводит к притяжению. В случае взаимодействия молекул (атомов) в возбужденных состояниях индукционное взаимодействие может приводить как к притяжению, так и отталкиванию.

На больших расстояниях между молекулами индукционная энергия может быть представлена в виде мультипольного ряда, если разложить V по степеням $1/R$. Первый член разложения отвечает взаимодействию индуцированного диполя с полем индуцирующей молекулы. Зависимость от расстояния выражается квадратом соответствующего диполь-мультипольного взаимодействия и легко может быть получена из табл. 2.5. Так, в случае взаимодействия между ионом и нейтральной молекулой ведущий член пропорционален $1/R^4$, при взаимодействии полярной молекулы с произвольной нейтральной молекулой – $1/R^6$. Взаимодействие квадрупольного момента молекулы с индуцированным диполем другой молекулы характеризуется ведущим членом $1/R^8$.

Выражение для энергии индукционного взаимодействия двух полярных молекул в диполь-дипольном приближении получается при подстановке (2.34) в уравнение (2.51) и усреднении по взаимным ориентациям диполей:

$$E_{ind}^{(2)}(dd) = -\frac{2}{3R^6} |d_{00}^A|^2 \sum_{m \neq 0} \frac{|d_{m0}^B|^2}{E_m^B - E_0^B} - \frac{2}{3R^6} |d_{00}^B|^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|d_{n0}^A|^2}{E_n^A - E_0^A}. \quad (2.55)$$

Сумма, входящая в (2.55), может быть выражена через экспериментально измеряемую величину – среднюю статическую поляризуемость молекулы:

$$\bar{\alpha}_1(0) = \frac{2}{3} \sum_{n \neq 0} \frac{|d_{n0}|^2}{E_n - E_0}. \quad (2.56)$$

Нижний индекс “1” означает, что это дипольная поляризуемость. В результате может быть получено выражение, совпадающее с классическим для индукционного взаимодействия двух диполей:

$$E_{ind}(dd) = -\frac{1}{R^6} \left[(d_{00}^A)^2 \bar{\alpha}_1^B(0) + (d_{00}^B)^2 \bar{\alpha}_1^A(0) \right], \quad (2.57)$$

где d_{00}^A (или d_{00}^B) – матричный элемент оператора дипольного момента молекулы A (или B) в основном состоянии.

Если нейтральные атомы находятся в сферически-симметричных основных состояниях (благородные газы, щелочноземельные металлы и др.), мультипольные моменты отсутствуют и индукционные силы равны нулю при условии, что перекрывание зарядовых распределений взаимодействующих атомов мало, и им можно пренебречь. Однако, если такое перекрывание имеет место, индукционные силы (2.51) не равны нулю. Особо следует обратить внимание на то, что индукционное взаимодействие атомов, не обладающих мультипольными моментами, зависит только от величины перекрывания зарядовых распределений и экспоненциально спадает с расстоянием. Строго говоря, термин “индукция” в этом случае теряет свой физический смысл.

Для ионов индукционные силы могут быть достаточно велики благодаря монополь-мультипольным взаимодействиям. Взаимодействие монополя с индуцированным диполем и индуцированным квадруполем имеет следующий вид:

$$E_{ind}^{(2)}(qd + qQ) = -\frac{1}{2R^4} [q_A^2 \bar{\alpha}_1^B(0) + q_B^2 \bar{\alpha}_1^A(0)] - \frac{1}{2R^6} [q_A^2 \bar{\alpha}_2^B(0) + q_B^2 \bar{\alpha}_2^A(0)]. \quad (2.58)$$

Член qQ выражен через статическую *квадрупольную поляризуемость*

$$\alpha_2(0) = 2 \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle n | Q_{zz} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (2.59)$$

2.3.2 Дисперсионные взаимодействия

Дисперсионные взаимодействия были введены Лондоном [25] в 1930 г. как разность $E_{pol}^{(2)}$ и $E_{ind}^{(2)}$:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{m,n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n^A \Psi_m^A | V | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} = - \sum_{m,n \neq 0} \frac{|V_{nm,00}|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)}. \quad (2.60)$$

Матричный элемент в (2.60) отвечает электростатическому взаимодействию двух взаимно возмущенных электронных распределений ρ_{n0}^A и ρ_{m0}^B и может быть представлен как:

$$V_{nm,00} = \int \rho_{n0}^A(i) \rho_{m0}^B(j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_i dV_j. \quad (2.61)$$

Дисперсионная энергия определяется квантово-механическими флуктуациями электронной плотности. Флуктуации приводят к мгновенному перераспределению электронной плотности атомов или молекул. Мгновенное перераспределение электронной плотности одной молекулы, приводящее к появлению мгновенного дипольного (и более высоких) моментов, индуцирует появление мультипольных моментов в другой. Взаимодействие этих моментов и определяет дисперсионную энергию. Для молекул в основных состояниях дисперсионная энергия всегда отрицательна, то есть отвечает притяжению. Дисперсионные силы, приводящие к притяжению молекул, часто называют *силами Ван-дер-Ваальса* в честь ученого, впервые указавшего на существование сил притяжения между молекулами на основе введенного им уравнения состояния (1.3).

Лондон, изучая дисперсионные силы, показал [25, 26], что ведущий диполь-дипольный член в выражении дисперсионной энергии (когда эффектами запаздывания можно пренебречь) может быть представлен как изменение нулевой энергии колебаний электрического поля, порожденного нулевыми колебаниями дипольных моментов взаимодействующих атомов (молекул) вследствие

Таблица 2.7. Значения дисперсионной энергии (в см^{-1}) для двух атомов водорода в основном состоянии [27]

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

$C_6 = 6,499$ а. е.; $C_8 = 124$ а. е.;

$C_{10} = (2150,6_{\text{диполь-октуполь}} + 1135,2_{\text{квадруполь-квадруполь}})$ а. е.

диполь-дипольного взаимодействия. Нулевые колебания – чисто квантовое явление, связанное с принципом неопределенности. Таким образом, механизм Лондона отражает квантовую природу дисперсионного взаимодействия.

Мультипольное разложение дисперсионной энергии традиционно представляют в виде ряда, коэффициенты которого C_n называются *дисперсионными постоянными*¹⁾:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}. \quad (2.62)$$

В случае взаимодействия атомов ряд (2.62) содержит только четные степени n . Первый член, пропорциональный $1/R^6$, отвечает диполь-дипольному взаимодействию, второй ($\sim 1/R^8$) – диполь-квадрупольному, а в третий вносят вклады диполь-октупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия (см. табл. 2.5), которые пропорциональны $1/R^{10}$. Это подтверждается прецизионными расчетами, проведенными Колосом [27] для двух атомов водорода (см. табл. 2.7). В случае взаимодействия молекул ряд (2.62) также может содержать и нечетные степени n , см. разд. 3.1.3.

Следует отметить, что вне зависимости от величины первого ненулевого постоянного мультипольного момента первый член в уравнении (2.62) пропорционален $1/R^6$ и отвечает диполь-дипольному дисперсионному взаимодействию. Причиной этого является несимметричное возмущение электронного распределения основного состояния квантово-механическими флуктуациями. В результате для симметричной молекулы метана CH_4 ведущий член мультипольного разложения дисперсионного взаимодействия пропорционален $1/R^6$, в то время как, согласно данным табл. 2.5, ведущий член прямого электростатического взаимодействия пропорционален $1/R^7$ (октуполь-октупольное взаимодействие фиксированных молекул) или $1/R^{14}$ (ориентационные силы для вращающихся молекул), а индукционного взаимодействия – $1/R^{10}$ (взаимодействие октуполь-диполь).

Как уже отмечалось в разд. 1.3, мультипольное разложение сходится к точному значению энергии лишь асимптотически. Для конечных расстояний R ,

¹⁾ В этом разделе, если не оговорено противное, используется атомная система единиц: $e = m = \hbar = 1$. В атомных единицах частоты переходов равны соответствующим энергетическим разностям: $\omega_{n0} = E_n - E_0$.

начиная с некоторого значения n , члены ряда C_n/R^n увеличиваются по абсолютной величине. Однако это не означает, что использовать мультипольное разложение нельзя. При достаточно больших расстояниях сумма нескольких первых членов разложения приближает энергию с хорошей степенью точности. Во многих приложениях качественные оценки могут быть получены при рассмотрении только первого члена мультипольного разложения. Как можно видеть из табл. 2.7, при $R \geq 10$ а. е. энергия дисперсионного взаимодействия оценивается величиной первого слагаемого C_6/R^6 с точностью $\sim 20\%$, на больших расстояниях ошибка быстро убывает. Этим объясняется существование ряда методов, посвященных точному расчету величины C_6 , см. разд. 2.1.4. в [28].

Для сферически-симметричных систем, а также для произвольных систем после усреднения по возможным ориентациям, из (2.60) следует выражение дисперсионной постоянной диполь-дипольного взаимодействия (в атомных единицах), которое имеет вид:

$$C_6^{AB} = \frac{2}{3} \sum_{n,m \neq 0} \frac{|d_{n0}^A|^2 |d_{m0}^B|^2}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}. \quad (2.63)$$

Выражение (2.63) может быть также представлено в виде:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{2} \sum_{n,m \neq 0} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B}{\omega_{n0}^A \omega_{m0}^B (\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B)}, \quad (2.63a)$$

где

$$f_{n0} = \frac{2}{3} \omega_{n0} |d_{n0}|^2 \quad (2.64)$$

суть дипольные *силы осцилляторов* квантовых переходов $0 \rightarrow n$ в изолированных молекулах.

Расчет C_6 по формуле (2.63) требует знания сил осцилляторов для переходов как в дискретный, так в непрерывный спектр. Поэтому непосредственное применение формулы (2.63) затруднительно. На практике гораздо чаще используется формула Казимира–Полдера, выражающая C_6 через динамические поляризуемости молекул. Она может быть получена из (2.63) с помощью интегрального тождества:

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{ab}{(a^2+z^2)(b^2+z^2)} dz, \quad a > 0, \quad b > 0. \quad (2.65)$$

Формула (2.65) доказывается элементарным интегрированием. Подынтегральная функция представляется в виде:

$$\frac{ab}{(a^2+z^2)(b^2+z^2)} = \frac{ab}{a^2-b^2} \left(\frac{1}{b^2+z^2} - \frac{1}{a^2+z^2} \right).$$

При использовании значения определенного интеграла

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{a^2 + z^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{z}{a} \Big|_0^{\infty} = \frac{\pi}{2a}$$

приходим к (2.65).

Если обозначить в (2.65) $a = \omega_{n0}^A$, $b = \omega_{m0}^B$, $z = \omega$ и подставить в (2.63), то коэффициент C_6 преобразуется к следующему виду:

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int \sum_{n,m \neq 0} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B d\omega}{\left((\omega_{n0}^A)^2 + \omega^2 \right) \left((\omega_{m0}^B)^2 + \omega^2 \right)}. \quad (2.66)$$

Средняя динамическая поляризуемость атомов (молекул) определяется через силы осцилляторов (2.64)

$$\overline{\alpha_1(\omega)} = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 - \omega^2}, \quad (2.67)$$

где индекс “1” указывает на то, что $\alpha_1(\omega)$ отвечает дипольным переходам. Мультипольные поляризуемости и обобщение формулы Казимира–Полдера в случае дисперсионных коэффициентов высшего порядка рассмотрены в разд. 3.1.2. На комплексной плоскости выражение для динамической поляризуемости (2.67) переходит в следующее:

$$\overline{\alpha_1(i\omega)} = \sum_{n \neq 0} \frac{f_{n0}}{\omega_{n0}^2 + \omega^2}. \quad (2.68)$$

Соотношение (2.68) позволяет переписать (2.66) через динамические поляризуемости $\alpha_1(i\omega)$, которые могут быть получены экспериментально. В результате приходим к известной формуле Казимира–Полдера:

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int \overline{\alpha^A(i\omega)} \overline{\alpha^B(i\omega)} d\omega, \quad (2.69)$$

где подынтегральное выражение содержит среднюю дипольную динамическую поляризуемость как функцию мнимой переменной. Эта формула лежит в основе различных методов определения C_6 как на основании неэмпирических расчетов, так и полуэмпирических подходов, см. гл. 2 в [28].

Ниже мы выведем две простые приближенные формулы, с помощью которых можно оценить величину коэффициента C_6 .

Если сила осциллятора одного из переходов в молекуле значительно превышает остальные, то суммы по возбужденным состояниям в (2.63) могут быть заменены единственным слагаемым. Такая замена может быть сделана и в общем случае, если ввести некоторые эффективные величины $\overline{\omega}_{n0}$ и \overline{f}_{n0} :

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{\overline{f_{k0}^A} \overline{f_{l0}^B}}{\omega_{k0}^A \omega_{l0}^B \left(\overline{\omega_{k0}^A} + \overline{\omega_{l0}^B} \right)}. \quad (2.70)$$

Таблица 2.8. Дисперсионные постоянные C_6 (в а. е.) для некоторых атомов инертных газов, вычисленные по формулам Лондона (2.73) и Слэтера–Кирквуда (2.74), представлен также результат точных вычислений [30]

Система	I_1 , эВ	$\alpha_1(0)$, а. е.	N_A	C_6		
				Уравнение (2.73)	Уравнение (2.74)	[30]
He–He	24,58	1,38	2	1,297	1,726	1,461
Ne–Ne	21,55	2,67	6	4,23	8,01	6,88
Ar–Ar	15,75	11,09	6	53,28	67,85	66,90
Kr–Kr	14,00	16,72	6	107,7	125,60	135,10
Xe–Xe	12,13	27,34	6	249,90	262,62	281,15

Статическая поляризуемость, получаемая из (2.67) при $\omega = 0$, содержит один член:

$$\overline{\alpha_1(0)} = \overline{f_{k0}} / \overline{\omega_{k0}^2}. \quad (2.71)$$

Формула (2.71) позволяет выразить эффективную силу осциллятора через статическую поляризуемость. В результате получаем известную формулу Лондона:

$$C_6 = \frac{3}{2} \overline{\alpha_1^A(0)} \overline{\alpha_1^B(0)} \frac{\overline{\omega_{k0}^A} \overline{\omega_{l0}^B}}{\overline{\omega_{k0}^A} + \overline{\omega_{l0}^B}}. \quad (2.72)$$

Здесь $\overline{\alpha_1^A(0)}$ – средняя дипольная статическая поляризуемость. Усредненные частоты переходов в (2.72) могут рассматриваться в качестве эмпирических параметров. Обычно вместо них берут первые потенциалы ионизации и записывают формулу Лондона в виде:

$$C_6 = \frac{3}{2} \overline{\alpha_1^A(0) \alpha_1^B(0)} \frac{I_l^A I_l^B}{I_l^A + I_l^B}. \quad (2.73)$$

Формула (2.73) позволяет легко проводить качественные оценки величины C_6 , поскольку все входящие в нее величины для большинства молекул хорошо известны. Получаемые таким образом значения служат нижней границей для C_6 (см. табл. 2.8).

Другим известным приближением является приближение Слэтера и Кирквуда [29]. Оно может быть получено из точного выражения (2.63), если вынести средние частоты переходов из-под знака суммы и использовать теорему о сумме сил осцилляторов, согласно которой

$$\sum_n f_{n0}^A = N_A.$$

В этом приближении для статической поляризуемости получаем:

$$\overline{\alpha_1^A(0)} \simeq N_A / \overline{\omega_{k0}^2} \quad \text{или} \quad \omega_{k0} = \left(N_A / \overline{\alpha_1^A(0)} \right)^{1/2}.$$

В результате формула (2.63) преобразуется к виду:

$$C_6 = \frac{3}{2} \frac{\overline{\alpha_1^A(0)} \overline{\alpha_1^B(0)}}{\left(\overline{\alpha_1^A(0)}/N_A\right)^{1/2} + \left(\overline{\alpha_1^B(0)}/N_B\right)^{1/2}}. \quad (2.74)$$

При использовании (2.74) в качестве N_A рекомендуется брать не общее число электронов в молекуле, а только число валентных электронов.

Значения дисперсионного коэффициента C_6 , полученные по уравнениям (2.73) и (2.74) для атомов благородных газов, приведены в табл. 2.8. В таблице также приведены точные значения C_6 , рассчитанные по уравнению (2.69) [30]. Формула Лондона (2.73) дает заниженные значения величины C_6 для всех атомов благородных газов. По формуле Слэтера–Кирквуда (2.74) получаются завышенные значения C_6 для легких атомов и заниженные результаты для тяжелых, хотя в целом эти значения лучше согласуются с точными значениями, нежели в случае формулы Лондона.

Для полярных молекул поляризационные силы имеют как дисперсионную, так и индукционную (диполь-дипольную) составляющие. Поскольку обе компоненты имеют одинаковую зависимость от расстояния, порядок величины их отношения можно оценить, используя формулы (2.57) и (2.73). Например, для взаимодействия одинаковых молекул имеем:

$$\frac{E_{disp}^{(2)}}{E_{ind}^{(2)}} \simeq \frac{3}{8} I_1 \frac{\overline{\alpha_1(0)}}{d_{00}^2}. \quad (2.75)$$

В течение долгого времени считалось, что дисперсионное взаимодействие является чисто квантовым явлением и не проявляется при рассмотрении задачи в рамках классической механики. Однако в 1970-х гг. Бойер показал [31–34], что формула Лондона для дисперсионного взаимодействия, а также формула Казимира–Полдера для дисперсионного взаимодействия с запаздыванием [35] (см. разд. 2.5) могут быть получены в рамках классической электродинамики при дополнительном предположении о существовании флуктуирующего классического лоренц-инвариантного электромагнитного излучения при абсолютном нуле температуры (классические нулевые флуктуации электромагнитного поля). Последние содержат постоянную Планка, нормирующую спектр излучения условием $\frac{1}{2}\hbar\omega$ на одну нормальную моду. Бойер рассмотрел поляризуемые частицы и решил классические уравнения Максвелла, однако вместо традиционных однородных граничных условий использовал условия, отвечающие флуктуирующему классическому электромагнитному излучению с лоренц-инвариантным спектром. Подобное рассмотрение позволило получить температурную зависимость дисперсионных взаимодействий в области как без учета конечной скорости распространения электромагнитных взаимодействий, так и с ее учетом [36]. Влияние температуры на дисперсионное взаимодействие рассмотрено в разд. 2.5.

Таким образом, дисперсионные силы могут быть введены в рассмотрение в рамках классической физики, хотя и не в “чистом” ее варианте. “Чистую”

классическую физику пришлось “загрязнить” введением, как и в квантовой механике, нулевых флуктуаций электромагнитного поля, по масштабу величины равных $\frac{1}{2}\hbar\omega$ на одну моду.

2.4 Обменное взаимодействие

Причина появления *обменного взаимодействия* – принцип Паули. Согласно этому принципу многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки координат электронов. Это приводит к появлению ряда дополнительных вкладов в электростатическую энергию, отсутствующих в (2.4). Таким образом, обменное взаимодействие – это специфический квантово-механический эффект. Обменное взаимодействие исчезает в классическом пределе.

Рассмотрим наиболее простой случай, а именно молекулу водорода H_2 . Электронное состояние атома H_a описывается пространственной частью волновой функции $\varphi_a(\mathbf{r})$ и спиновой волновой функцией¹⁾ χ_σ (σ – проекция спина $s_z = \pm\frac{1}{2}$, обозначенная как α и β). Для двухэлектронной системы полная волновая функция может быть представлена в виде простого произведения координатных волновых функций $\Phi(1, 2)$ и спиновых волновых функций $\Omega(1, 2)$. Совокупность координат первого и второго электронов символически обозначена числами 1 и 2. Полный спин двухэлектронной системы по правилу сложения моментов может принимать только два значения: $S = 0$ (синглетное состояние) и $S = 1$ (триплетное состояние). Согласно теории углового момента спиновые волновые функции двухэлектронной системы имеют следующий вид:

$$\Omega^{(S=0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) - \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)], \quad (2.76)$$

$$\Omega^{(S=1)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(2)\chi_\beta(1)].$$

Таким образом, синглетная спиновая функция антисимметрична, а триплетная – симметрична относительно перестановки номеров частиц.

Чтобы удовлетворить требованию антисимметричности полной волновой функции, координатная часть $\Phi(1, 2)$ должна обладать перестановочными свойствами, дополнительными к перестановочным свойствам спиновой части. Антисимметричные полные волновые функции синглетного и триплетного состояний могут быть представлены в следующей форме:

$$\Psi^{S=0}(1, 2) = N_{ab}(S=0) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \Omega^{S=0}(1, 2), \quad (2.77)$$

$$\Psi^{S=1}(1, 2) = N_{ab}(S=1) [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \Omega^{S=1}(1, 2),$$

¹⁾ Спиновым множителем. — Прим. перев.

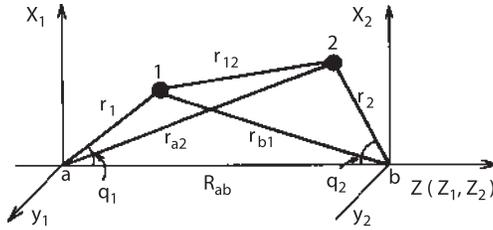


Рис. 2.3. Обозначения в системе двух атомов H.

где N_{ab} — нормировочный множитель:

$$N_{ab}(S=0) = 1/\sqrt{2(1+s_{ab}^2)}, \quad N_{ab}(S=1) = 1/\sqrt{2(1-s_{ab}^2)}, \quad (2.78)$$

а s_{ab} — интеграл перекрытия:

$$s_{ab} = \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle,$$

появляющийся вследствие неортогональности атомных волновых функций, центрированных на разных ядрах.

Гамильтониан молекулы H_2 содержит гамильтонианы изолированных атомов $H_a(1)$ и $H_b(2)$ и оператор взаимодействия

$$V(1,2) = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}} \quad (2.79)$$

(см. обозначения на рис. 2.3). В первом порядке теории возмущений (что отвечает приближению Гайтлера–Лондона) энергия взаимодействия в синглетном и триплетном состоянии может быть представлена суммой:

$$E_{int}^{(1)} = \langle \Psi^{S=0,1}(1,2) | V(1,2) | \Psi^{S=0,1}(1,2) \rangle = \begin{cases} [1/(1+s_{ab}^2)] [E_{el}^{(1)} + E_{exch}^{(1)}] & \text{для } S=0, \\ [1/(1-s_{ab}^2)] [E_{el}^{(1)} - E_{exch}^{(1)}] & \text{для } S=1, \end{cases} \quad (2.80)$$

где электростатическая энергия $E_{el}^{(1)}$ выражается уравнением (2.4), а обменная определяется как

$$E_{exch}^{(1)} = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | V(1,2) | \varphi_b(1) \varphi_a(2) \rangle. \quad (2.81)$$

В отличие от $E_{el}^{(1)}$ обменная энергия не имеет классического аналога. Она представляет собой взаимодействие двух делокализованных электронных плотностей: $\rho_{ab}(1) = \varphi_a^*(1) \varphi_b(1)$ и $\rho_{ab}(2) = \varphi_a(2) \varphi_b^*(2)$. В соответствии с формой волновой функции (2.77) каждый электрон с равной вероятностью может находиться как в состоянии φ_a , так и в состоянии φ_b . Такой обмен электронов между атомами a и b и является причиной появления нового квантово-

механического по своей природе феномена – обменной энергии. В действительности это часть электростатической энергии, обусловленная перераспределением электронной плотности в состоянии, описываемом антисимметричной волновой функцией.

Для многоэлектронных систем обменная энергия также может быть вычислена непосредственно. Рассмотрим два многоэлектронных атома A и B в основных состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_0^A и Ψ_0^B (в случае возбужденных состояний рассмотрение аналогично); спиновая зависимость включена в указанные функции. Функции Ψ_0^A и Ψ_0^B антисимметричны, однако полная волновая функция всей системы AB должна быть антисимметрична не только по перестановкам координат электронов, принадлежащих каждой молекуле по отдельности, но и по перестановкам электронов между молекулами. Этого можно добиться, подействовав на произведение $\Psi_0^A \Psi_0^B$ оператором антисимметризации: \hat{A}

$$\Psi_0^{AB} = \hat{A} \Psi_0^A \Psi_0^B = N_{AB} \sum_Q (-1)^q Q \Psi_0^A \Psi_0^B, \quad (2.82)$$

где Q – перестановки электронов между молекулами (всего их $(N_A + N_B)!/N_A!N_B!$), q – четность перестановки Q , N_{AB} – нормировочный множитель, включающий интегралы перекрытия. В первом порядке теории возмущений

$$\begin{aligned} E_{int}^{(1)} &= \langle \Psi_0^{AB} | V_{AB} | \Psi_0^{AB} \rangle = \\ &= N_{AB}^2 \left\langle \sum_Q (-1)^q Q \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \sum_Q (-1)^q Q \Psi_0^A \Psi_0^B \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Для того чтобы рассчитать матричные элементы на антисимметризованных функциях, достаточно подставить антисимметричную функцию лишь в одну из “обкладок” матричного элемента, см. [37]:

$$\begin{aligned} E_{int}^{(1)} &= N_{AB}^2 \left\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \sum_Q (-1)^q Q \Psi_0^A \Psi_0^B \right\rangle = \\ &= N_{AB}^A \left\{ \langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \Psi_0^A \Psi_0^B \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \sum_{Q \neq I} (-1)^q Q \Psi_0^A \Psi_0^B \right\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Первый член в скобках является электростатической энергией $E_{el}^{(1)}$, в то время как второй отвечает обменной энергии

$$E_{exch}^{(1)} = \left\langle \Psi_0^A \Psi_0^B | V_{AB} | \sum_{Q \neq I} (-1)^q Q \Psi_0^A \Psi_0^B \right\rangle. \quad (2.85)$$

Обменное взаимодействие двух атомов водорода экспоненциально убывает с расстоянием. Как показали Бём и Алрикс [38], обменное взаимодействие

Таблица 2.9. Отношение $E_{exch}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$ для димера воды [39], димера этилена [40] и молекулы водорода [41]

R , а. е.	4	4,8	5	5,2	6	7	8	9	10	16
$(\text{H}_2\text{O})_2^a$	2,45	1,47	–	1,08	–	0,107	–	–	–	–
$(\text{C}_2\text{H}_4)_2^b$	2,05	–	3,87	–	2,69	1,03	0,27	–	0,042	0,005
H_2^B	–	–	–	–	–	–	0,45	0,18	0,15	–

^a R соответствует расстоянию между атомами кислорода.

^b R соответствует расстоянию между центрами масс.

^B Отношение $E_{exch}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$ вычисляется посредством вариационной процедуры с учетом всех пертурбационных поправок.

двух многоэлектронных атомов с замкнутыми оболочками также может быть аппроксимировано простой экспонентой: $A \exp(-\alpha R)$. Отношение $E_{exch}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$ экспоненциально убывает с расстоянием, однако при малых расстояниях обменные силы доминируют. Их наличие следует учитывать и на промежуточных расстояниях. В табл. 2.9 представлена величина отношения $E_{exch}^{(1)}/E_{el}^{(1)}$, полученная в первом порядке теории возмущений для димеров воды и этилена [40], а также рассчитанная вариационным методом для молекулы H_2 [41]. В случае димера этилена обменный вклад доминирует над электростатическим вплоть до расстояний $R = 7$ а. е. Для воды подобное поведение наблюдается до $R \leq 5$ а. е. Для молекулы водорода вклад обменного взаимодействия составляет примерно 50% от электростатического даже при $R = 8$ а. е.

Обменное взаимодействие носит отталкивательный характер только для систем с замкнутыми оболочками, таких как атомы благородных газов, щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca и т. д.), молекулы в синглетном ($S = 0$) основном состоянии. Все эти системы не имеют валентных электронов. Если атом имеет неспаренный электрон(ы) (H, Li и др.), обменное взаимодействие обычно отрицательно и вносит вклад в образование химической связи между атомами. *Ковалентная связь* в значительной мере обусловлена обменным взаимодействием. Таким образом, приближение обменной части взаимодействия в некоторых модельных потенциалах (потенциал Бакингема и его модификации, см. гл. 5) положительной экспонентой неприменимо для систем с неспаренными валентными электронами, которые могут образовывать ковалентные связи.

Во втором порядке теории возмущений невозможно выделить индивидуальные вклады обменного и поляризационного взаимодействий, можно лишь вычислить обменную поправку к энергии поляризации. Обменно-поляризационную энергию можно разделить на обменно-индукционную и обменно-дисперсионную составляющие:

$$E_{exch}^{(2)} = E_{exch-ind}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)}$$

Важно отметить, что при учете обмена электронов теория возмущений Рэлея–Шрёдингера неприменима, поскольку волновая функция нулевого порядка (2.82) теперь не является собственной для гамильтониана нулевого при-

Таблица 2.10. Вклад обменной энергии в дисперсионную энергию системы водород–водород [43]

R , а. е.	C_6/R^{6a}	$E_{exch-disp} = \tilde{C}_6/R^6$	\tilde{C}_6
4	0,0 ² 1586	0,0 ³ 571	2,340
5	0,0 ³ 416	0,0 ³ 262	4,089
6	0,0 ³ 139	0,0 ³ 114	5,349
7	0,0 ⁴ 55	0,0 ⁴ 51	6,015
8	0,0 ⁴ 25	0,0 ⁴ 24	6,296
9	0,0 ⁴ 12	0,0 ⁴ 12	6,398

^a Точное значение дисперсионной постоянной C_6 равно 6,499 а. е.

ближения $H_0 = H_A + H_B$; верна лишь поправка первого порядка (2.84). Статья Айзеншитца и Лондона [42] дала начало развитию множества вариантов обменной теории возмущений (ОТВ, в англоязычной литературе употребляется термин “адаптированная по симметрии теория возмущений”, SAPT), см. также разд. 3.2.1.2.

Необходимость включения поправок второго порядка, возникающих при учете обмена в системах с открытыми оболочками, была продемонстрирована Маррелом и Шо [43] в расчетах энергии дисперсионного взаимодействия двух атомов водорода в низшем триплетном состоянии. Пренебрежение обменом приводит к существенному завышению величины дисперсионной энергии на расстоянии $R < 6$ а. е. (табл. 2.10). Так, на расстоянии $R = 5$ а. е. относительная ошибка достигает 60%. В области ван-дер-ваальсова минимума при $R \simeq 8$ а. е. ошибка становится значительно меньше, составляя примерно 4%, однако само положение минимума в данном случае отвечает необычно большому расстоянию между атомами. Величина коэффициента \tilde{C}_6 , определенного формально как $E_{exch-disp} = \tilde{C}_6/R^6$, представлена в табл. 2.10. Такое определение пренебрегает обменными взаимодействиями, вкладами высших мультиполей и ошибками мультипольного разложения в области перекрывания атомных волновых функций. Поэтому нет ничего удивительного в том, что вместо постоянного значения C_6 получается значение, сильно зависящее от R .

Для систем с замкнутыми оболочками вклад обмена в дисперсионную энергию во втором порядке теории возмущений весьма невелик. В табл. 2.11 представлены рассчитанные с помощью ОТВ [44] различные вклады в энергию взаимодействия для димера (He)₂ при расстоянии, отвечающем ван-дер-ваальсову минимуму. Обменная энергия $E_{exch}^{(1)}$ намного превосходит электростатическую $E_{el}^{(1)}$. Это, впрочем, неудивительно, принимая во внимание то, что атомы He не обладают электрическими мультипольными моментами. Обменный вклад в дисперсионную энергию $E_{exch-disp}^{(2)}$ составляет примерно 3% от ее “невозмущенной” величины $E_{disp}^{(2)}$. Обменный вклад в индукционную энергию

Таблица 2.11. Вклады различных видов взаимодействия в полную энергию взаимодействия для димера гелия, вычисленные в ван-дер-ваальсовом минимуме $R_0 = 5,6$ а. е. [44] (энергия в К)

$E_{el}^{(1)}$	$E_{exch}^{(1)}$	$E_{ind}^{(2)}$	$E_{exch-ind}^{(2)}$	$E_{disp}^{(2)}$	$E_{exch-disp}^{(2)}$
-1,560	11,251	-0,252	0,207	-17,098	0,514

$E_{exch-ind}^{(2)}$, напротив, велик и достигает 82% от $E_{ind}^{(2)}$. Очевидно, что в этом случае им пренебрегать нельзя даже в качественных оценках, см. [45]. Следует также обратить внимание, что обменные вклады в отрицательную индукционную и дисперсионную энергию положительны и учет обменного взаимодействия, таким образом, уменьшает абсолютную величину энергии поляризации.

Полный вклад обменных взаимодействий быстро растет по мере того, как молекулы сближаются. На близком расстоянии взаимодействующие молекулы уже не могут рассматриваться как разные объекты. Они образуют одну квазимолекулу (супермолекулу), которую можно изучать вариационным методом. Вариационный метод дает оценку полной энергии системы E_{tot} . Для системы, состоящей из двух молекул A и B , энергия взаимодействия может быть определена как

$$E_{int} = E_{tot} - (E_A + E_B). \quad (2.86)$$

В таких расчетах важно правильно учесть так называемую *суперпозиционную ошибку базисного набора* (BSSE), см. разд. 3.2.2.2.

Пренебрегая всеми слагаемыми, содержащими обменную плотность, можно получить энергию кулоновского взаимодействия E_{Coul} , которая включает в себя все мультипольные взаимодействия. Энергию обменного взаимодействия тогда можно вычислить как разность, см. (1.24).

В случае двухатомной молекулы с двумя валентными электронами кулоновскую энергию и энергию обмена часто определяют при помощи энергий низшего синглетного и триплетного термов (см. [46]):

$$E_{Coul} = \frac{1}{2} [E({}^1\Sigma_g^+) + E({}^3\Sigma_u^+)], \quad (2.87)$$

$$E_{exch} \equiv \Delta E^{ST} = \frac{1}{2} [E({}^1\Sigma_g^+) - E({}^3\Sigma_u^+)]. \quad (2.88)$$

Для атома энергии, определяемые уравнениями (2.87) и (2.88), точно соответствуют кулоновской и обменной энергиям. Это, однако, неверно в случае молекул из-за наличия интегралов перекрывания в нормировочной постоянной (ср. (2.80)), хотя основные вклады в (2.87) и (2.88) суть кулоновская и обменная энергии соответственно.

В первом порядке теории возмущений энергия основного состояния молекулы водорода описывается волновой функцией Гайтлера–Лондона. На больших

расстояниях функция Гайтлера–Лондона обеспечивает качественно правильное поведение энергии основного состояния. Можно также надеяться, что она способна аппроксимировать и величину ΔE^{ST} , которая согласно (2.88) равна E_{exch} , тем более точно, чем больше R . Однако, как было показано Херрингом [47], функция Гайтлера–Лондона приводит к асимптотически неправильному поведению ΔE^{ST} . Правильное асимптотическое выражение имеет вид [48]:

$$\Delta E_{as}^{ST} = -0,82R^{5/2} e^{-2R} + O(R^2 e^{-2R}), \quad (2.89)$$

тогда как подход Гайтлера–Лондона дает:

$$(\Delta E_{as}^{ST})_{HL} = \left\{ -\frac{28}{45} + \frac{2}{15}(C + \ln R) \right\} R^3 e^{-2R} + O(R^2 e^{-2R}), \quad (2.90)$$

где $C = 0,5772$ — постоянная Эйлера.

При $R > 60$ а. е. энергия состояния ${}^3\Sigma_u^+$, оцененная по Гайтлеру–Лондону, становится даже ниже, чем энергия основного синглетного состояния ${}^1\Sigma_g^+$. Такое поведение обусловлено корреляцией электронов, недостаточно учитываемой функцией Гайтлера–Лондона. Простейшая функция, сконструированная из $1s$ -орбиталей и учитывающая ионные вклады (так называемая функция Вейнбаума), приводит к непересекающимся синглетному и триплетному термам. Расчет синглет-триплетного расщепления в молекуле водорода, включающий ионные вклады и вклады возбужденных состояний, при $R = 8$ а. е. [49] значительно улучшает согласованность с точными вариационными результатами Колоса и Волниевича [50].

Значения ΔE^{ST} , рассчитанные по асимптотически правильной формуле (2.89), а также по выражению Гайтлера и Лондона (2.90), приведены в табл. 2.12. Для сравнения даны величины диполь-дипольного вклада в дисперсионную энергию и точные значения ΔE_{var}^{ST} [50]. Как можно видеть, отклонение приближения Гайтлера–Лондона от точного невелико при R от 7 до 12 а. е., пока величина ΔE^{ST} не слишком мала. Значительные погрешности возникают при $R \gtrsim 20$ а. е., где ΔE^{ST} становится значительно меньше дисперсионной энергии. При $R > 30$ а. е. становится также заметным спин-спиновое взаимодействие. Следует отметить, что при $R \geq 12$ а. е. сверхтонкое расщепление в атоме водорода становится больше величины обменного взаимодействия и уровни молекулы водорода уже нельзя классифицировать по полному спину, поскольку меняется схема связи угловых моментов¹⁾. Таким образом, на больших расстояниях ΔE^{ST} перестает определять действительное расщепление уровней. Поэтому изучение асимптотического поведения синглет-триплетного расщепления представляет лишь методический интерес.

В случае ион-атомных или ион-молекулярных столкновений может быть велико сечение переноса заряда. В таком процессе происходит перенос валентного электрона атома к иону. Сечение процесса перезарядки определяет-

¹⁾ Тип связи L - S меняется на связь j - j , см. разд. 2.6. — прим. автора к русскому изданию.

Таблица 2.12. Синглет-триплетное расщепление ΔE^{ST} для двух водородных атомов в различных приближениях (энергия в а. е.)

R, a_0	E_{var}^{ST} [50]	$(\Delta E_{as}^{ST})_{HL}$	ΔE_{as}^{ST}	$6,5 R^{-6}$
7	0,0 ⁴ 968	0,0 ⁴ 82	0,0 ⁴ 88	0,0 ⁴ 55
8	0,0 ⁴ 176	0,0 ⁴ 15	0,0 ⁴ 17	0,0 ⁴ 25
9	0,0 ⁵ 312	0,0 ⁵ 28	0,0 ⁵ 30	0,0 ⁴ 12
10	0,0 ⁶ 537	0,0 ⁶ 49	0,0 ⁶ 54	0,0 ⁵ 65
11	0,0 ⁷ 91	0,0 ⁷ 84	0,0 ⁷ 92	0,0 ⁵ 37
12	0,0 ⁷ 16	0,0 ⁷ 14	0,0 ⁷ 15	0,0 ⁵ 22
15	–	0,0 ¹⁰ 58	0,0 ¹⁰ 67	0,0 ⁶ 57
20	–	0,0 ¹⁴ 50	0,0 ¹⁴ 62	0,0 ⁶ 10
50	–	0,0 ³⁹ 11	0,0 ³⁹ 54	0,0 ⁹ 42
60	–	–0,0 ⁴⁹ 11	0,0 ⁴⁷ 18	0,0 ⁹ 14

$$0,0^n 968 = 0,0 \underbrace{\dots 0968}_n$$

сы из обменного расщепления симметричного (четного) и антисимметричного (нечетного) термов. В случае H_2^+ это расщепление равно

$$\Delta E_{exch} = \frac{1}{2} [E(2\Sigma_g^+) - E(2\Sigma_u^+)]. \quad (2.91)$$

Холстейн [51] и Херринг [47] получили общую формулу для обменной энергии $\Delta E_{exch}(H_2^+)$. Формула Холстейна–Херринга исследовалась многими авторами; интересное обсуждение можно найти в [52].

Перенос электрона может произойти и при столкновениях нейтральных молекул [53, 54]. Этот процесс имеет место, если две потенциальные кривые, отвечающие при $R = \infty$ нейтральным молекулам A и B и ионам A^+ и B^- , сближаются при промежуточных расстояниях (потенциальные кривые могут пересекаться в отсутствие взаимодействия). Перенос электрона был обнаружен при изучении столкновений атомов щелочных металлов с молекулами галогенов и другими молекулами с высоким сродством к электрону. Энергия, необходимая для переноса электрона, складывается не только из исходной кинетической энергии реагентов, но и из энергии диссоциативной ионизации (см. обзор [55]).

Перенос электрона может стабилизировать систему. В отсутствие взаимодействия имеется квазивырождение в области расстояний, где термы AB и A^+B^- пересекаются. Волновая функция системы может быть записана в виде линейной комбинации двух антисимметричных функций, отвечающих нейтральному и ионному состояниям:

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

где коэффициент α определяет вклад ионного состояния. В случае, когда молекула A обладает малым потенциалом ионизации, а молекула B имеет вы-

сокое сродство к электрону, вклад ионных состояний может значительно понизить общую энергию системы. Это способствует образованию стабильных донорно-акцепторных комплексов [55]. Однако, как показано в [56], основная доля энергии стабилизации таких комплексов приходится на электростатические взаимодействия. Хинон-гидрохинонный комплекс, комплекс I_2 -бензол, а также комплексы сопряженных молекул служат примером подобных соединений.

2.5 Эффекты запаздывания в дальнодействующих взаимодействиях

Все виды взаимодействия, обсуждавшиеся выше, рассматривались как мгновенные. Запаздывание, связанное с конечной скоростью переноса взаимодействий, не было принято во внимание. Однако при больших расстояниях между молекулами, эффекты запаздывания могут иметь большое значение. В случае дисперсионных сил рассмотрение эффектов запаздывания приводит к качественному изменению их зависимости от расстояния. Эффекты запаздывания становятся значимыми, если расстояние между молекулами становится сравнимым с длиной волны λ , отвечающей переходу молекулы из основного в возбужденные состояния.

Как уже было упомянуто в историческом обзоре (гл. 1), эффекты запаздывания в дисперсионном взаимодействии впервые были рассмотрены в теории коагуляции коллоидов. Коллоидные частицы несут на себе заряд, который притягивает ионы противоположного знака из раствора. В результате каждая частица оказывается окружена двойным электрическим слоем. При сближении частиц эти двойные слои отталкиваются. Силы Ван-дер-Ваальса¹⁾ конкурируют с силами кулоновского отталкивания; утончение двойного слоя приводит к преобладанию сил притяжения. В этом случае происходит склеивание частиц и частичное выпадение их в осадок (гелеобразование). Экспериментальные исследования [57] показали, что для объяснения наблюдаемых закономерностей необходимо предположить, что имеет место ослабление дисперсионных сил (сил Лондона) на расстояниях $R \gtrsim 400$ а. е. Овербек [57] высказал предположение, что такое ослабление взаимодействия связано с эффектами запаздывания в связи с конечной скоростью распространения взаимодействия. Эта гипотеза стимулировала теоретические расчеты Казимира и Полдера [35] диполь-дипольных взаимодействий с учетом запаздывания. Расчет включал четыре порядка теории возмущений по взаимодействию молекулы с электро-

¹⁾ В спектроскопии и теории твердых тел под силами Ван-дер-Ваальса обычно понимают дисперсионные силы, имеющие притягивающий характер. В общем случае силы Ван-дер-Ваальса могут включать также притягивающие индукционные и электростатические силы.

магнитным полем¹⁾. Полученное выражение имеет следующий вид:

$$E_{ret}(dd) = -\frac{4}{\pi} \sum_{m,n} |d_{n0}^A|^2 |d_{m0}^B|^2 \omega_{n0}^A \omega_{m0}^B \times \quad (2.92)$$

$$\times \int \frac{u^4 e^{-2uR}}{R^2(\omega_{n0}^A + u^2)(\omega_{m0}^B + u^2)} \left\{ 1 + \frac{2}{uR} + \frac{5}{u^2 R^2} + \frac{6}{u^3 R^3} + \frac{3}{u^4 R^4} \right\} du.$$

Оно может быть выражено в замкнутой форме через интегральные синусы и косинусы [60, 61]. Если R много больше приведенной средней длины волны возбуждения $\lambda = \bar{\lambda}/2\pi$, то из (2.92) следует асимптотическая формула Казимира–Полдера:

$$E_{ret.as} = -\frac{23}{4\pi} \frac{\alpha_1^A(0) \alpha_1^B(0)}{\alpha R^7}, \quad R \gg \lambda \quad (2.93)$$

где $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$ – постоянная тонкой структуры, $\alpha_1^A(0)$ – статическая дипольная поляризуемость молекулы A .

На расстояниях $R \gtrsim \lambda$ вакуумные флуктуации электромагнитного поля становятся важным фактором. На таких расстояниях к флуктуирующим дипольным моментам взаимодействующих систем, ответственным за обычное дисперсионное взаимодействие, прибавляются дипольные моменты, возникающие из-за флуктуаций вакуумного электромагнитного поля в месте нахождения взаимодействующих систем. Пространственные корреляции флуктуирующих моментов, порожденных вакуумным полем, – главный механизм проявления запаздывания в дисперсионных взаимодействиях. В пределе $R \gg \lambda$ дисперсионные взаимодействия полностью определяются флуктуациями вакуумного поля. В этой области член, пропорциональный R^{-6} , исчезает, а остается лишь член, пропорциональный R^{-7} . Таким образом, формула Казимира–Полдера не является поправкой к лондоновским дисперсионным силам $\sim R^{-6}$; в области $R \gg \lambda$ следует использовать формулу (2.93).

Упрощенная картина ослабления дисперсионного взаимодействия из-за эффектов запаздывания следующая: поле мгновенного дипольного момента \mathbf{d}^A молекулы A достигает молекулы B через время R/c и индуцирует дипольный момент \mathbf{d}^B , который взаимодействует с \mathbf{d}^A спустя время $2R/c$. В течение этого времени момент \mathbf{d}^A может изменить свое направление, например повернуться так, что это приведет к отсутствию взаимодействия. Естественно, что величина запаздывающего взаимодействия меньше, чем мгновенного.

Оценим величину λ . Она может быть выражена через среднюю энергию возбуждения взаимодействующих молекул $\overline{\Delta E_{ex}}$ как $\lambda = \hbar c / \overline{\Delta E_{ex}}$ или в атомных единицах как $\lambda = 137 / \overline{\Delta E_{ex, a.e.}}$. Для атома He $\overline{\Delta E_{ex}} = 1,14$ а. е. и $\lambda = 120$ а.е. Для лаймановских переходов в атоме H $\bar{\lambda} = 245$ а. е., в то время как для органических молекул $\bar{\lambda}$ больше и составляет порядка 500 а.е. Таким образом, условию $R \gg \lambda$ отвечает $R \geq 2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ или 0,2 мкм. На таких расстояниях соотношение Казимира–Полдера выполняется очень хорошо.

¹⁾ Более наглядный вывод формулы Казимира–Полдера был дан Маклахланом [58]. Дзюлошинский [59] получил ее при помощи методов квантовой теории поля, см. также [60, 61].

В конденсированных средах, где скорость света меньше, эффекты запаздывания могут проявляться на меньших расстояниях.

Выражение (2.93) является первым членом асимптотического разложения по степеням λ/R . Следующие слагаемые пропорциональны $\lambda^{-2}R^{-9}$, $\lambda^{-4}R^{-11}$ и т. д. Для взаимодействия He–He первые члены асимптотического разложения вычислены в [62]:

$$E_{ret.as} = -3,48 \alpha^{-1} R^{-7} + 21,51 \alpha^{-3} R^{-9} - 395,3 \alpha^{-5} R^{-11} + \dots \quad (2.94)$$

При $R = 7,5 \lambda$ учет только члена Казимира–Полдера приводит к ошибке $\sim 10\%$ по сравнению с точной формулой (2.92). Включение двух членов уменьшает ошибку до 2%, а трех – до 1%.

* *
*

Определение различных видов межмолекулярных сил следует из квантово-механической теории возмущений и не содержит температуры. Как сказано в разд. 2.1.3, прямые электростатические взаимодействия *неориентированных* молекул зависят от температуры через множитель Больцмана и исчезают в пределе $kT \gg V_{int}$. Важно знать влияние температуры на дисперсионные взаимодействия [36, 63, 64].

Зависящие от температуры потенциалы могут быть получены из свободной энергии Гельмгольца $F(R, T)$. Бойер [36] на основе классической электродинамики и позднее Нинхэм и Дайцик [63] на основе квантовой электродинамики исследовали режимы как без учета, так и с учетом запаздывания. Несмотря на различающиеся подходы, они пришли к похожим основным заключениям. В режиме без запаздывания

$$R \ll \lambda = \frac{\hbar c}{\Delta E_{ex}} \quad (2.95)$$

формула Лондона справедлива при всех T с небольшими поправками на температуру. Напротив, в режиме с запаздыванием

$$R \gg \frac{\hbar c}{\Delta E_{ex}} \quad (2.96)$$

формула Казимира–Полдера (2.93) верна лишь в пределе $T = 0$.

При конечной T существует связь эффектов запаздывания и температурных эффектов и условие смены режимов включает температуру. Именно для

$$\frac{kTR}{\hbar c} \gg 1 \quad \text{или} \quad R \gg \frac{\hbar c}{kT} \quad (2.97)$$

основной вклад в дисперсионное взаимодействие имеет следующий вид [36, 64]:

$$E_{disp}(R, T) = -3kT \frac{\alpha_1^A(0) \alpha_1^B(0)}{R^6}. \quad (2.98)$$

Для любой конечной отличной от нуля температуры расстояние R может быть выбрано настолько большим, что условие (2.97) выполняется. Таким образом,

при конечной температуре правильное асимптотическое выражение имеет зависимость R^{-6} и формула Казимира–Полдера неприменима.

Изменение в асимптотическом поведении дисперсионных сил при учете запаздывания на более медленное указывает, что упрощенное объяснение более быстрого убывания дисперсионного взаимодействия на больших расстояниях неприменимо, если выполнено условие (2.97). Тепловое (чернотельное) излучение со средней энергией kT на одну нормальную моду преобладает над вакуумными флуктуациями и изменяет зависимость от расстояния [36]. При достаточно больших размерах система должна обладать классическим поведением даже при низких температурах. С точки зрения термодинамики, температурная зависимость дисперсионного взаимодействия имеет энтропийную природу [64, 65].

Тем не менее для каждой системы с данной $\overline{\Delta E}_{ex}$ существует интервал расстояний, для которых выполнено условие запаздывания (2.96), а неравенство (2.97) имеет обратный знак, а именно:

$$\frac{\hbar c}{\overline{\Delta E}_{ex}} \ll R \ll \frac{\hbar c}{kT}. \quad (2.99)$$

Для таких расстояний можно ожидать зависимость, даваемую формулой Казимира–Полдера. В этом случае может наблюдаться забавная ситуация: с увеличением расстояния потенциал без запаздывания R^{-6} сменяется потенциалом с запаздыванием R^{-7} в интервале (2.99), а с дальнейшим увеличением расстояния он переходит опять к зависимости R^{-6} . Впервые похожая ситуация была обнаружена Лифшицем [66] в теории взаимодействия макроскопических тел, см. разд. 2.7.

Благодаря большей величине $\overline{\Delta E}_{ex}$ по сравнению с kT условие (2.99) не является экзотическим. Например, для органических молекул $\overline{\Delta E}_{ex} \simeq 7\text{эВ} = 7,91 \times 10^4\text{К}$, и правая часть (2.99) выполняется при комнатной температуре:

$$10^{-2} \frac{\hbar c}{800\text{К}} \ll R \ll \frac{\hbar c}{300\text{К}} = 7,6 \times 10^{-4} \text{ см}. \quad (2.100)$$

По этой же причине высокотемпературный предел

$$kT \gg \overline{\Delta E}_{ex}, \quad (2.101)$$

обсуждаемый в [36, 64, 67], не реализуется на практике. Для органических молекул $\overline{\Delta E}_{ex}$ отвечает температурам порядка 500 000 К. При таких температурах молекулы не существуют, а атомы ионизуются, превращаясь в высокозарядные ионы.

* *
*

Как уже упоминалось в начале этого раздела, включение эффектов запаздывания в теорию межмолекулярных взаимодействий было впервые проведено

Овербеком [57], который изучал коллоидные системы. Классическая теория Дерягина–Ландау [68] и Фервея–Овербека [57], известная как теория ДЛФО, основана на рассмотрении только парных взаимодействий и приближении линейного экранирования в уравнении Пуассона–Больцмана. Теория ДЛФО предсказывает, что изолированная пара заряженных коллоидных частиц на больших расстояниях характеризуется чисто отталкивательным экранированным кулоновским потенциалом. Хотя это и было подтверждено [69, 70], сама теория часто ставится под сомнение как с теоретических [71], так и с экспериментальных [72–74] позиций. Кроме допущения о линейном характере экранирования, она также пренебрегает флуктуациями двойного слоя и многочастичными взаимодействиями. Эти факторы важны при больших объемных фракциях [72]. Несмотря на длительную историю, изучение взаимодействия коллоидных частиц до сих пор представляет собой трудную задачу для теоретиков и экспериментаторов.

Последнее высказывание подтверждается недавними экспериментальными работами, проведенными в нескольких лабораториях, в которых было открыто сильное короткодействующее притяжение коллоидных микросфер, ограниченных плоскостью с помощью заряженных стеклянных стенок [75–78]; а также сильное притяжение между одноименно заряженными сферическими латексными частицами, ведущее к образованию коллоидных кристаллов [79]. Измеренная величина притяжения составляла $(0,1–1,5)kT$ для различных диаметров частиц и расстояний между плоскостями; межчастичное расстояние лежало в микрометровом диапазоне. Такое притяжение не следует из теории ДЛФО, которая предсказывает только отталкивание. Как строго доказано в работах [80, 81], уравнение Пуассона–Больцмана для потенциала взаимодействия между одноименно заряженными сферами в растворе электролита не допускает существования сил притяжения при самых общих допущениях. С другой стороны, обычное дисперсионное взаимодействие не может обеспечивать наблюдаемый эффект, поскольку его вклад в потенциал притяжения коллоидных микросфер на микрометровых расстояниях меньше, чем $0,01 kT$ [77].

Одно из возможных объяснений существования притяжения между одноименно заряженными сферами на заряженных стенках было предложено в [82]. Авторы показали аналитически, а также прямым моделированием броуновского движения, что при некоторых критических размерах гидродинамическое притяжение вследствие электростатического отталкивания частиц и стенки превосходит взаимное отталкивание частиц и расстояние между частицами уменьшается. Однако такая механическая теория не объясняет притяжения, существующего вдали от стенок. Она также не применима к экспериментам в работах [75–78], поскольку в этих экспериментах суспензии находятся в равновесии и частицы между двумя стенками колеблются вблизи положений равновесия.

Оригинальная теория притяжения между частицами в жидкости, основанная на гидродинамических тепловых флуктуациях потоков жидкости, была предложена Ивлевым [83]. Он изучал два возможных механизма, приводящих

к притяжению между микрочастицами, помещенными в жидкую среду: притяжение, возникающее из-за гидродинамических флуктуаций звуковых волн, и притяжение вследствие зависимости эффективной массы микрочастиц от расстояния между ними. Вывод уравнений сделан для случая незаряженных недеформируемых сферических частиц. Предложенный механизм притяжения следует учитывать в исследованиях взаимодействий нейтральных частиц в жидкостях и заряженных частиц в коллоидных системах, хотя в последнем случае на расстояниях, меньших микрометровой шкалы. Дело в том, что гидродинамическое притяжение [83] имеет место при относительно малых расстояниях, $(R - \delta)/\delta \lesssim 0,1$, где δ – диаметр микросфер, а R – расстояние между сферами. На больших расстояниях гидродинамическое притяжение подавляется кулоновским отталкиванием. Последнее обстоятельство может являться причиной того, что в экспериментах без ограничения положений частиц [69, 70] наблюдается чистое отталкивание.

В настоящее время не ясно, каким образом это ограничение частиц может оказывать влияние на электромагнитные или гидродинамические механизмы притяжения и усиливать их. С другой стороны, теория притяжения частиц за счет некоторых неравновесных гидродинамических эффектов [82, 84] не может быть применена к объяснению экспериментов [75–78], поскольку суспензии в этих экспериментах находились в равновесии. Это было подтверждено самосогласованной термодинамической проверкой в недавнем эксперименте [85], в котором вновь наблюдалось притяжение одноименно заряженных коллоидных частиц, индуцированное ограничениями. Таким образом, притяжение частиц, индуцированное ограничениями [75–78, 85], все еще ждет своего объяснения.

* *
*

Для изолированных атомов силы Ван-дер-Ваальса очень малы. Трудно измерить их зависимость от расстояния, и еще труднее измерить эффекты запаздывания в межмолекулярных взаимодействиях. Тем не менее эффекты запаздывания были обнаружены в недавних высокоточных спектроскопических измерениях высоколежащих ридберговских состояний атома He [86], хотя только в индукционных, а не дисперсионных силах. Этот замечательный эксперимент кратко описан ниже.

Принципиальная схема наблюдения эффектов запаздывания в атомных взаимодействиях была предложена в теоретической статье Келси и Шпруха [87]. Авторы рассмотрели взаимодействие между ридберговым электроном и атомным остовом. В этом случае в разложение электростатической энергии входит ведущее кулоново слагаемое $\sim 1/R$, а второй член – монополь-дипольный индукционный – возникает благодаря поляризации остова ридберговым электроном. Согласно уравнению (2.58)

$$E_{ind}^{(2)}(qd) = -\frac{1}{2R^4} e^2 \bar{\alpha}_1^{A^+}(0). \quad (2.102)$$

Если заряженная частица покоится, эффекты запаздывания не проявляются себя в индукционном взаимодействии. Авторы работы [87] рассчитали поправку к монополь-дипольному индукционному взаимодействию при больших расстояниях, приняв во внимание движение ридбергова электрона. В отличие от дисперсионных взаимодействий, для которых незапаздывающее взаимодействие обращается в нуль на больших расстояниях из-за вклада поперечных фотонов, в случае индукционных взаимодействий член монополь-дипольного взаимодействия без запаздывания сохраняется и в релятивистской теории, однако при наличии дополнительной поправки. Поправка, возникающая вследствие обмена двумя фотонами (по крайней мере один из них поперечный, распространяющийся со скоростью c) между ридберговым электроном и атомным остовом, имеет следующий ведущий член [87]:

$$E_{ret}(qd) = \frac{11}{4\pi} \frac{\hbar e^2}{mc} \frac{\bar{\alpha}_1^{A^+}(0)}{R^5}. \quad (2.103)$$

В простейшем случае атома He уравнение (2.103) справедливо на расстояниях, отвечающих ридберговым состояниям с $n \gtrsim (1/\alpha)^{1/2}$, где n – главное квантовое число, а α – постоянная тонкой структуры.

Хотя вклад E_{ret} намного меньше, чем от члена R^{-4} (2.102), он наблюдался Хесселем с соавт. [86] в очень точных спектроскопических экспериментах с высоколежащими ридберговыми состояниями атома He. Измерение расстояний между энергетическими уровнями атома He с $n = 10$ и L от 4 до 8 с точностью 10^{-13} а. е. (!) подтвердило вклад “сил запаздывания” с точностью лучшей чем 10%.

Измерения эффектов запаздывания во взаимодействии между макроскопическими телами рассмотрено в разд. 2.7.

2.6 Релятивистские (магнитные) взаимодействия

В предыдущем разделе обсуждалось изменение характера дисперсионного взаимодействия на больших расстояниях. Эти изменения обусловлены конечной скоростью распространения электромагнитных волн и имеют релятивистскую природу. Однако релятивистские эффекты проявляются не только на больших, но также и на меньших расстояниях $R < r \lambda$. В первую очередь, это магнитные взаимодействия, поскольку магнитный момент имеет релятивистское происхождение.

Система движущихся заряженных частиц обладает *магнитными* мультипольными моментами. Чтобы получить аналитическое выражение для этих моментов, следует разложить векторный потенциал магнитного поля, создаваемого системой, в ряд Тейлора аналогично тому, как это было сделано в разд. 2.1 для электростатического потенциала, создаваемого системой неподвижных зарядов. Первый член этого разложения – *магнитный дипольный*

момент, называемый обычно *магнитным моментом*, — определяется следующим выражением [1]:

$$\mathbf{M} = \frac{e}{2mc} \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = \frac{e}{2mc} \mathbf{L}, \quad (2.104)$$

где \mathbf{p}_i — импульс i -ого электрона, а \mathbf{L} — угловой момент системы. На большом расстоянии магнитный момент довольно хорошо описывает магнитные свойства системы.

В классической физике, согласно (2.104), движущийся электрон обладает магнитным моментом, пропорциональным его угловому моменту. В квантовой механике каждый электрон обладает двумя составляющими магнитного момента: *орбитальным магнитным моментом*

$$\mathbf{m}_{orb} = \frac{e}{2mc} (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \quad (2.105)$$

и *спиновым магнитным моментом (спином)*

$$\mathbf{m}_{sp} = \frac{e}{mc} \hbar \mathbf{s}, \quad (2.106)$$

где $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса, $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ — орбитальный угловой момент и $\hbar\mathbf{s}$ — спиновый момент электрона.

Энергия взаимодействия двух магнитных моментов выражается в аналогичной диполь-дипольному взаимодействию (2.34) форме. Так, энергия спин-спинового взаимодействия равна

$$E_{ss} = \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \left[\frac{\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right], \quad (2.107)$$

где \mathbf{R} — вектор относительного расстояния между частицами со спином.

Для того чтобы объяснить несохранение четности при слабых взаимодействиях, Зельдович [88] в 1957 г. указал на то, что частица со спином $1/2$ должна обладать, в дополнение к магнитному моменту, другим моментом, так называемым *анепольным моментом*, который отвечает нечетному магнитному распределению с рангом 1. В качестве макроскопической модели анеполя он предложил тороидальный соленоид. Электрон-ядерные и электрон-электронные взаимодействия, нарушающие четность, также приводят к анепольным моментам в атомах и молекулах [89–92]. Анепольные моменты, обусловленные несохранением четности, пропорциональны константе слабого взаимодействия Ферми и крайне малы в атомной шкале.

Однако позднее стало ясно, что магнитные тороидальные моменты, определяемые обычными электромагнитными силами при специальных условиях симметрии (например, хиральной симметрии), существуют в кристаллах [93–97] и хиральных молекулах (молекулах без центра симметрии) [98]. Эти тороидальные моменты имеют нормальный атомный порядок величины. Как было показано Дубовиком с соавт. [93–95], тороидальные моменты появляются в мультипольном разложении плотности тока так же, как и обычные

магнитные моменты. Это уже третье семейство моментов. Первый представитель этого семейства, тороидальный диполь, может быть представлен как соленоид с тороидальной обмоткой; он имеет симметрию, подобную анапольному моменту. Концепция тороидальных моментов оказалась полезной при изучении антиферромагнитного упорядочения при фазовых переходах второго рода в кристаллах без центра инверсии [94, 95]. Регистрация тороидальных мультипольных моментов в экспериментах с синхротронным рентгеновским излучением обсуждается в [96, 97].

Релятивистские поправки к электростатической энергии с точностью $O(\alpha^2)$, где α – постоянная тонкой структуры, могут быть получены при использовании гамильтониана Брейта–Паули [99]:

$$H = H_0 + \alpha^2 H_{rel}, \quad (2.108)$$

где H_0 – нерелятивистский гамильтониан, а $\alpha^2 H_{rel}$ – релятивистская поправка, которую для легких атомов можно рассматривать как малое возмущение. Если известно решение нерелятивистской задачи:

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0, \quad (2.109)$$

то в первом порядке теории возмущений энергия системы определяется выражением:

$$E = E_0 + \alpha^2 \langle \Psi_0 | H_{rel} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.110)$$

где E_0 – нерелятивистская энергия системы.

Выражение для гамильтониана Брейта–Паули в случае двухэлектронного атома дано в книге Бете и Солпитера [99], а его обобщение для молекулярных систем приведено в [100–102]. Он может быть представлен в виде суммы физически значимых вкладов, традиционно обозначаемых как

$$H_{rel} = H_{LL} + H_{SS} + H_{SL} + H_P + H_D, \quad (2.111)$$

где (в атомных единицах):

$$H_{LL} = -\frac{1}{2} \sum_{k>j} (1/r_{jk}^3) [r_{jk}^2 \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{p}_k + \mathbf{r}_{jk} \cdot (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{p}_j) \mathbf{p}_k], \quad (2.112)$$

$$H_{SS} = \sum_{k>j} \left\{ - (8\pi/3) (\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k) \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{jk}) + (1/r_{jk}^5) [\mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k - 3(\mathbf{s}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\mathbf{s}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})] \right\}, \quad (2.113)$$

$$H_{SL} = \frac{1}{2} \sum_{\beta, j} (Z_\beta / r_{j\beta}^3) (\mathbf{r}_{j\beta} \times \mathbf{p}_j) \cdot \mathbf{s}_j - \frac{1}{2} \sum_{k>j} (1/r_{jk}^3) [(\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{p}_j) \cdot \mathbf{s}_j - 2(\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{p}_k) \cdot \mathbf{s}_j], \quad (2.114)$$

$$H_p = -\frac{1}{8} \sum_j p_j^4, \quad (2.115)$$

$$H_D = \frac{1}{2} \pi \left\{ \sum_{\beta, j} Z_{\beta} \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{j\beta}) - 2 \sum_{k>j} \delta^{(3)}(\mathbf{r}_{jk}) \right\}. \quad (2.116)$$

Различные вклады в H_{rel} имеют следующий смысл:

- H_{LL} отвечает классическому электромагнитному взаимодействию электронов благодаря взаимодействию магнитных полей, возникающих при движении электронов.
- H_{SS} задает спин-спиновое взаимодействие. Первый член – электрон-электронное контактное взаимодействие Ферми – включает в себя трехмерную дельта-функцию и задает поведение при $r_{jk} = 0$. Следующие члены отвечают обычному магнитному диполь-дипольному взаимодействию и вносят вклад при $r_{jk} \neq 0$.
- H_{SL} представляет спин-орбитальное взаимодействие электронов. Первый член отвечает взаимодействию спина электрона с собственным орбитальным магнитным моментом¹⁾. Второй определяет взаимодействие спина данного электрона с магнитным полем, порожденным движением другого электрона²⁾.
- H_p – релятивистская поправка, связанная с зависимостью массы от скорости.
- H_D – член, появляющийся в теории Дирака [62] и не имеющий сколь-нибудь очевидной интерпретации³⁾.

В уравнении (2.111) опущен член, отвечающий за взаимодействие ядерных спинов и определяющий так называемое *сверттонковое расщепление* уровней. Его вклад в межмолекулярные взаимодействия рассмотрен в конце этого раздела. Координаты ядер в уравнениях (2.114) и (2.116) предполагаются фиксированными, поскольку используется адиабатическое приближение. Точность такого приближения может быть оценена как α^2/M , где M – (средняя) масса ядер, см. разд. 1.3.

Приближение Брейта–Паули справедливо при условии $\alpha Z \ll 1$ или $Z \ll 137$. В этом случае $\alpha^2 H_{rel}$ можно рассматривать как возмущение и рассчитывать его вклад, используя решение нерелятивистской задачи. Для больших Z релятивистские поправки не будут малыми и теория возмущений может быть неприменима. Тогда следует решать релятивистское уравнение Шрёдингера, например, вариационным методом. За последние два десятилетия достигнут значительный прогресс в этом направлении. Правильный релятивистский гамильтониан [103, 104] был использован в расчетах энергетических уровней и вероятностей переходов в тяжелых и сверхтяжелых атомах, см., например,

1) Этот член иногда называют взаимодействием “спин – своя орбита”. – *Прим. перев.*

2) Взаимодействие “спин – чужая орбита”. – *Прим. перев.*

3) Этот член называют *дарвиновской поправкой*. – *Прим. перев.*

Таблица 2.13. Релятивистские поправки к энергии основного состояния молекулы водорода [113] (см^{-1})

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

[105, 106]. Созданные программы были применены к расчетам некоторых молекул, содержащих тяжелые атомы: AuH [107] и SnH₄ [108]; были построены релятивистские потенциальные кривые для AuH, AuH⁻ и Au₂ [106]. Обзор последних достижений в этой области можно найти в [109–112]¹⁾.

Для легких атомов подход Брейта–Паули (2.110) достаточно хорош. Точные вычисления вкладов всех пяти компонент H_{rel} (2.111) в энергию основного состояния молекулы H₂ на малых расстояниях $0,6 a_0 \leq R \leq 3,6 a_0$ были проведены Колосом и Волниевичем [113], см. табл. 2.13. При равновесной геометрии $R_0 = 1,4$ а. е. полная релятивистская поправка составила $-2,398 \text{ см}^{-1}$, что корректирует энергию диссоциации на $-0,524 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, для молекулы водорода эти поправки пренебрежимо малы, однако для молекул с более тяжелыми атомами они становятся больше, см. [114].

Мит и Гиршфельдер [62] получили мультипольное разложение для всех членов в H_{rel} . Первые слагаемые этого разложения убывают с расстоянием медленнее, чем первое слагаемое в нерелятивистском разложении. Например, в случае взаимодействия двух атомов в невырожденных электронных состояниях, когда электростатические поправки первого порядка к энергии обращаются в нуль и остается только дисперсионная энергия, выражение для дисперсионной энергии при $R < r\lambda c$ точно до α^2 имеет вид:

$$E_{disp} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \dots + \alpha^2 \left[\frac{W_4}{R^4} + \frac{W_6}{R^6} + \dots \right]. \quad (2.117)$$

Основная релятивистская поправка к лондоновской энергии выражается членом $\alpha^2 W_4/R^4$, где коэффициент W_4 определяется H_{LL} и подобно коэффициенту C_6 (см. соотношение (2.63)) выражается через силы осцилляторов и их частоты:

$$W_4 = \frac{1}{4} \sum_{n,m \neq 0} \frac{f_{n0}^A f_{m0}^B}{\omega_{n0}^A + \omega_{m0}^B}. \quad (2.118)$$

Однако лондоновская энергия отрицательна, а релятивистская поправка положительна и уменьшает величину дисперсионного притяжения. Числен-

¹⁾ Систематические исследования влияния релятивистских поправок на химические состояния соединений с тяжелыми элементами выполнены Пюккё с сотр. [155–157]. — Прим. автора к русскому изданию.

ные оценки величины взаимодействия атомов благородных газов показывают, что C_6 и W_4 – величины одного порядка и, таким образом, отношение ведущих членов в релятивистской и нерелятивистской частях энергии взаимодействия (2.117) есть $\alpha^2 R^2 W_4 / C_6$. Следовательно, на больших расстояниях релятивистская поправка к энергии взаимодействия становится значимой.

Оценим это отношение в случае взаимодействия He–He. Как показано в работе Джонсона с сотр. [115], отношение $W_4 / C_6 \simeq 0,45$. Таким образом, на расстоянии $R \simeq 100$ а. е. релятивистское отталкивание примерно на четверть уменьшает дисперсионное притяжение. Следует отметить, что уравнение (2.117) справедливо при отсутствии запаздывания, то есть при $R < \lambda$ (для He–He $\lambda \sim 120$ а. е.). Высшие поправки по α могут быть найдены при использовании выражений квантовой электродинамики. Они пропорциональны α^3 / R^3 и α^4 / R^2 . Согласно оценкам Мита и Гиршфельдера [62], формула Брейта–Паули (2.117), отличается от точного выражения не более чем на 5% при $R < 0,6 \lambda$.

В случае систем в вырожденных электронных состояниях электростатические поправки первого порядка отличны от нуля. В этом случае взаимодействие можно рассматривать при любых R , не учитывая запаздывания, см. [116]. Это можно понять на качественном уровне, если принять во внимание, что $\hbar c / \Delta E = \infty$. Для молекул с электростатическим дипольным и магнитным моментами получаем:

$$E_{int} = \frac{C_3}{R^3} + \frac{\alpha^2 W_3}{R^3} + \dots \quad (2.119)$$

Члены H_{LL} , H_{SS} и H_{SL} гамильтониана (2.111) вносят вклад во второе слагаемое (2.119).

Мит [117] рассчитал энергию взаимодействия двух атомов водорода в основных состояниях ($L_a = L_b = 0$) для разных спиновых состояний системы:

$$\begin{aligned} E_{int} ({}^1\Sigma_0) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} + \dots, \\ E_{int} ({}^3\Sigma_0) &= -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} + \frac{\alpha^2}{R^3} + \dots, \\ E_{int} ({}^3\Sigma_1) &= E_{int} ({}^3\Sigma_{-1}) = -\frac{6,50}{R^6} + \frac{0,46\alpha^2}{R^4} - \frac{\alpha^2}{2R^3}. \end{aligned} \quad (2.120)$$

Магнитные спин-спиновые взаимодействия имеют место только для триплетного состояния. Для уровня ${}^3\Sigma_0$ полная релятивистская энергия достигает 10% лондонской энергии уже на расстоянии $R \sim 22$ а. е., а для уровней ${}^3\Sigma_{\pm 1}$ – при $R \sim 30$ а. е.

Спин-спиновое взаимодействие преобладает на расстояниях $R > 100$ а. е. Поскольку эти взаимодействия статические, их форма сохраняется при переходе в область $R > \lambda$. Таким образом, на больших расстояниях член $\alpha^2 W_3 / R^3$ становится основным в энергии взаимодействия систем с нулевыми дипольными моментами и ненулевыми спинами. Атом водорода, атомы щелочных металлов, молекула O_2 являются типичными примерами таких систем.

Согласно оценкам Чанга [118], вклад релятивистских взаимодействий в энергию термина O_g^+ молекулы кислорода O_2 для различных уровней составляет от 10 до 20% при $R = 30$ а. е. и от 35 до 60% при $R = 50$ а. е. для квадруполь-квадрупольного взаимодействия. Учет релятивистских взаимодействий важен также при изучении взаимодействий атомов и молекул в электронно-возбужденных состояниях, в частности резонансных взаимодействий, см. [102].

Слагаемое H_{SI} , отвечающее сверхтонкому взаимодействию и описывающее взаимодействие электронных и ядерных магнитных моментов, не включено в гамильтониан (2.111). Можно было бы подумать, что этот вклад не связан непосредственно с межмолекулярными взаимодействиями. Однако он становится значимым при расстояниях, когда величина межмолекулярного взаимодействия становится сравнима со сверхтонким расщеплением, поскольку ведет к смене схемы сложения спинов. На таких расстояниях (порядка $R \approx 10$ а. е. для взаимодействия двух атомов водорода и немного больших для щелочных металлов) спин электрона перестает быть “хорошим” квантовым числом. Влияние взаимодействия спинов на молекулярные уровни детально изучено в [119] для случая двух атомов водорода. Эффективный гамильтониан для спиновых состояний двух электронов со спинами \mathbf{s}_1 и \mathbf{s}_2 и двух протонов со спинами \mathbf{I}_a и \mathbf{I}_b может быть представлен в виде:

$$H = E_{Coul} - \left[\frac{1}{2} + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \right] E_{ex} + [\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 - 3s_{1z}s_{2z}] \frac{\alpha^2}{R^3} + A [\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{I}_a + \mathbf{s}_2 \cdot \mathbf{I}_b], \quad (2.121)$$

где E_{Coul} – энергия кулоновского взаимодействия, E_{ex} – энергия обменного взаимодействия, $A = 0,047 \text{ см}^{-1}$ – константа сверхтонкого взаимодействия. При $R < 9$ а. е. вклад сверхтонкого взаимодействия пренебрежимо мал и достаточно учитывать только спины электронов. При $9 < R < 12$ а. е. все члены (2.121) важны. При $R = 12$ а. е. $E_{ex} = (1/12)A$ и синглет-триплетное расщепление становится меньше, чем сверхтонкое. Таким образом, при $R \geq 12$ а. е. молекулярные термы не могут быть классифицированы по полному электронному спину как синглетные и триплетные состояния. На таких расстояниях необходимо рассматривать атомные состояния, угловой момент которых описывается векторной суммой спиновых моментов электронов и ядра. Аналогичные результаты были получены в [120] для молекул HD и D₂. Рассмотрение сверхтонких взаимодействий приобретает важное значение при изучении процессов рассеяния с “переворотом” спина. Сверхтонкое взаимодействие оказывает влияние на интенсивность хорошо известной радиолнии 21 см, поляризации в ЭПР, оптической накачке водородного лазера и других ситуациях, связанных со спиновыми взаимодействиями.

2.7 Взаимодействие между макроскопическими телами

В этом разделе кратко обсуждаются проблемы взаимодействия макроскопических тел с учетом некоторых современных экспериментальных и теоретических разработок. Более подробно проблема освещается в книгах [121–124].

Силы притяжения, подобные силам Ван-дер-Ваальса, действующим между атомами и молекулами, возникают и при сближении макроскопических тел. Впервые взаимодействие макроскопических тел изучал Казимир [125]. Он рассмотрел нулевую энергию вакуумного электромагнитного поля в промежутке между двумя металлическими пластинами и предсказал существование сил притяжения между ними. В то время статья Казимира [125] не привлекла особого внимания, несмотря на две его последующие публикации [126, 127]. Гораздо больше внимания было уделено опубликованной в том же году статье Казимира и Полдера [35], где были рассмотрены эффекты запаздывания. Важность эффекта Казимира и концепция вакуумного поля в молекулярной физике и квантовой электродинамике были полностью осознаны позднее, см. обзоры [128, 129]. Стало ясно, что эффект Казимира чрезвычайно важен в физике адронов, суперсимметрии и даже в космологии [130].

Казимир показал [125], что две незаряженные металлические проводящие пластины, параллельные друг другу и находящиеся в вакууме на расстоянии L , притягиваются с силой (отнесенной к единице площади):

$$F(L) = -\frac{\partial U(L)}{\partial L} = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240L^4}. \quad (2.122)$$

Эта сила соответствует потенциалу взаимодействия:

$$U(L) = -\frac{\pi^2 \hbar c}{720L^3}. \quad (2.123)$$

Спустя 21 год, Браун и Маклей [131] предложили современное теоретическое обоснование эффекта Казимира в терминах тензора напряженности электромагнитного поля в промежутке между пластинами; о дальнейшем развитии этой области см. в работе Гонзалеса [132].

Другой подход к изучению взаимодействия между макроскопическими телами был развит Лифшицем [66]. Теория Лифшица основана на концепции флуктуаций электромагнитного поля внутри тел и между ними, приводящих к появлению взаимодействия между телами. Такого рода флуктуации существуют всегда и имеют как тепловую, так и квантово-механическую природу. Лифшиц считал, что расстояние между поверхностями тел мало, однако существенно больше, чем межатомные расстояния. Таким образом, тела можно рассматривать как непрерывные. В этом случае сила взаимодействия определяется единственной макроскопической характеристикой – диэлектрической проницаемостью $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$. Информация о последней может быть получена из независимых спектроскопических исследований. Мнимая часть

диэлектрической проницаемости связана со спектральной плотностью сил осцилляторов $f(\omega)$ хорошо известным в спектроскопии соотношением:

$$\omega \epsilon''(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m} n_0 f(\omega), \quad (2.124)$$

где n_0 – число атомов (молекул) в единичном объеме. Теория применима к произвольным телам вне зависимости от их молекулярной структуры. Она автоматически учитывает эффекты запаздывания, поскольку основывается на точных уравнениях для электромагнитного поля и включает также режим без учета запаздывания.

Сравнительно простой вывод уравнения Лифшица для энергии взаимодействия двух пластин был предложен ван Кампенем с соавт. [133]. Теория Лифшица была обобщена для системы, состоящей из двух тел, разделенных диэлектрическим слоем, при помощи квантово-полевых методов, см. [134]. В частном случае двух металлических пластин в вакууме общее выражение теории Лифшица переходит в формулу Казимира (2.122) при условии, что величина диэлектрической постоянной стремится к бесконечности. Парсержан и Нинхам [135, 136] применили теорию Лифшица в исследовании дисперсионных сил, действующих между биомембранами.

Полезно отметить, что выражение для энергии взаимодействия отдельных атомов (молекул) может быть получено из общего уравнения для макроскопических тел в пределе низких плотностей [66]. В этом пределе получается формула Лондона с коэффициентом C_6 (2.72) при условии $R \ll \hbar c / \Delta E_{ex}$ и асимптотическая формула Казимира–Полдера (2.93) при $R \gg \hbar c / \Delta E_{ex}$. Этот факт свидетельствует о том, что макроскопическое взаимодействие тел определяется микроскопическими силами Лондона (Казимира–Полдера).

Следует отметить, что хотя формула Казимира получается как частный случай теории Лифшица для двух металлических пластин в вакууме, силы Казимира и ван-дер-ваальсово притяжение – разные физические явления. Силы Ван-дер-Ваальса всегда приводят к притяжению, в то время как силы Казимира могут приводить как к притяжению, так и отталкиванию. Если вместо двух пластин взять систему из двух металлических полусфер и попытаться свести их вместе до образования целой сферы, то возникнет отталкивание. Знак силы Казимира может быть как положительным, так и отрицательным и зависит от конкретной формы границ [129, 130]¹⁾.

Энергия дисперсионного взаимодействия между молекулами, образующими макроскопическое тело, убывает с расстоянием как R^{-6} (R^{-7}). Однако взаимодействие между самими телами часто убывает медленнее. Это можно легко понять на качественном уровне [137], рассмотрев взаимодействие между двумя плоскими макроскопическими пластинами, расположенными на расстоянии

¹⁾ Как было недавно показано Герцбергом и др. [158], этот вывод неверен. Ошибка, приведшая к отталкивательным силам Казимира, заключается в нежном использовании сил взаимодействия, расходящихся на бесконечности, что обычно на конечный результат практически не влияет. Однако в случае сил Казимира это оказалось не так. Строгий вывод показал, что силы Казимира отвечают притяжению для взаимодействующих тел [158]. — *Прим. автора к русскому изданию.*

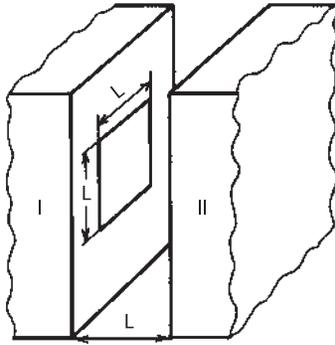


Рис. 2.4. К выводу уравнения (2.125) зависимости энергии взаимодействия макроскопических тел от расстояния.

L друг от друга (рис. 2.4), в предположении, что величина L много меньше размеров пластин. Таким образом, их взаимодействие можно рассматривать как взаимодействие двух полупространств и достаточно определить величину взаимодействия, отнесенную к единице площади. Рассмотрим квадрат площадью L^2 на поверхности каждой из пластин. Поскольку энергия взаимодействия двух молекул быстро убывает с расстоянием, можно учитывать только взаимодействие двух объемов L^3 , предполагая, что вкладом удаленных молекул можно пренебречь. Среднее расстояние \bar{R} между молекулами, принадлежащим разным объемам, равно $\bar{R} = \beta L$, где β – малый численный множитель величиной от 3 до 1 (максимальное расстояние $3,36 L$, минимальное – L). Обозначая число молекул в единичных объемах пластин I и II как n_1 и n_2 , получаем среднюю энергию взаимодействия, приходящуюся на единичную поверхность

$$\bar{E}_{int} \simeq -\frac{C_6 n_1 L^3 n_2 L^3}{\bar{R}^6 L^2} = -\frac{C_6 n_1 n_2}{\beta^6 L^2}, \quad (2.125)$$

в предположении, что молекулы взаимодействуют по закону Лондона. Точное выражение, полученное как результат попарного суммирования [122] таково:

$$\bar{E}_{int} = -\frac{\pi C_6 n_1 n_2}{12 L^2}. \quad (2.126)$$

Этот результат соответствует взаимодействию в вакууме в режиме без запаздывания на расстояниях достаточно больших, чтобы дисперсионное взаимодействие можно было описать только диполь-дипольным членом в разложении (2.62). Сравнивая уравнения (2.125) и (2.126), находим, что они совпадают при $\beta^6 = 12/\pi$ или $\beta \simeq 1,25$. На больших расстояниях молекулы взаимодействуют по закону Казимира–Полдера и величина энергии притяжения изменяется как L^{-3} , что согласуется с результатом Казимира (2.123).

Метод парного суммирования для расчета величин дисперсионных сил без учета запаздывания, действующих между коллоидными частицами, был разработан де Боером и Гамакером [139] до появления теоретических результатов

Казимира и Лифшица. Элементарный аддитивный подход де Боера–Гамакера позволяет сравнительно просто получать зависимость степени взаимодействия от расстояния для тел различной формы [121, 122, 124]. Например, энергия взаимодействия сферической частицы радиусом R с плоской пластиной на расстоянии L ($L \gg R$) в рамках лондоновского закона взаимодействия определяется следующей формулой [122]

$$E_{int}(L) = -\frac{2}{9}A_{12} \left(\frac{R}{L}\right)^3, \quad (2.127)$$

где A_{12} – так называемая *постоянная Гамакера* [139], которая зависит от атомного состава сферической частицы и пластины. Она определяется следующим образом:

$$A_{12} = \pi^2 C_6 n_1 n_2. \quad (2.128)$$

С учетом постоянной Гамакера выражение для энергии взаимодействия между двумя плоскими пластинами (2.126) имеет вид:

$$E_{int} = -\frac{A_{12}}{12\pi} \frac{1}{L^2}. \quad (2.126a)$$

Зависимость величины энергии взаимодействия от расстояния, найденная в рамках аддитивного подхода, остается справедливой и в теории Лифшица, однако выражение для постоянной Гамакера (2.128) изменяется: появляется зависимость от диэлектрической проницаемости взаимодействующих тел как функции частоты [122, 124]. Зависимость энергии взаимодействия от расстояния для тел различной формы приведена в табл. 2.14.

Для вычисления энергии адсорбции и кинетической энергии газов в порах и капиллярах необходимо знать потенциалы взаимодействия атомов с поверхностями различной формы. Ниже приведены примеры подобного рода потенциалов [137, 140].

Таблица 2.14. Зависимость энергии взаимодействия тел различной формы от расстояния^a

	Полупространство	Сфера	Цилиндр ^б
Полупространство	$L^{-2}(L^{-3})$		
Сфера	$L^{-3}(L^{-4})$	$L^{-6}(L^{-7})$	
Цилиндр	$L^{-3}(L^{-4})$	$L^{-5}(L^{-6})$	$L^{-5}(L^{-6})$

^aЗависимость энергии взаимодействия от расстояния, учитывающая эффекты запаздывания приведена в скобках.

^бЦилиндр параллелен поверхности полупространства или оси другого цилиндра.

Потенциальная энергия взаимодействия атома A с макроскопической сферой радиуса R на расстоянии L от центра сферы для случая $L \gg R$ и $L \gg \lambda$ может быть записана в виде:

$$E_{int}(L) = -\frac{23\hbar c \epsilon_0 - 1}{16\pi} \frac{\alpha^A(0)}{\epsilon_0 + 2} \frac{\left(\frac{R}{L}\right)^7}{R^4}, \quad (2.129)$$

где $\alpha^A(0)$ – статическая поляризуемость атома A , $\epsilon_0 \equiv \epsilon(0)$ – статическая диэлектрическая проницаемость сферы. В металлах $\epsilon_0 \gg 1$ и уравнение (2.129) переходит в следующее:

$$E_{int}(L) = -\frac{23\hbar c \alpha^A(0)}{16\pi} \frac{\left(\frac{R}{L}\right)^7}{R^4}. \quad (2.130)$$

В случае взаимодействия атома A с макроскопическим цилиндром радиуса R при условии $L \gg R$ и $L \gg \lambda$ энергия взаимодействия равна

$$E_{int}(L) = -\frac{14\hbar c (\epsilon_0 - 1)(\epsilon_0 + 4)}{15\pi} \frac{\alpha^A(0)}{\epsilon_0 + 1} \frac{\left(\frac{R}{L}\right)^6}{R^4}. \quad (2.131)$$

Согласно уравнениям (2.129)–(2.131), на больших расстояниях зависимость от L величины энергии взаимодействия атомов с телами такая же, что и для случая взаимодействия со сферой (см. табл. 2.14).

Энергия взаимодействия атома, находящегося внутри цилиндрической полости радиуса R вблизи оси цилиндра ($L \ll R$), со стенками имеет следующий вид (металлический цилиндр с $\epsilon_0 \gg 1$ и $R \gg \lambda$):

$$E_{int}(L) = -\frac{3\hbar c \alpha^A(0)}{4} \frac{\left(\frac{L}{R}\right)^2}{R^4}. \quad (2.132)$$

* *
*

Лифшиц [66] был первым, кто исследовал влияние температуры на взаимодействие между макроскопическими телами. Позднее Мера [141] вывел выражение для температурной зависимости энергии взаимодействия, которое отличалось от формулы Лифшица. Результат Мера, подтвержденный Брауном и Маклеем [131], поставил под сомнение справедливость теории Лифшица. Как показал Швингер с соавт. [142], общее выражение Лифшица, в том числе и температурная зависимость, верны, а ошибка возникла из-за неверного перехода к пределу в случае проводников. Все качественные выводы, касающиеся температурной зависимости величины энергии взаимодействия между макроскопическими телами, приведенные в [66], были подтверждены последующими теоретическими исследованиями [63, 64, 141].

В настоящее время общепризнано, что температурные поправки в режиме без запаздывания очень малы. В режиме с запаздыванием их величина зависит

от значения параметра $kTL/\hbar c$. Если выполняется условие (2.99), то вкладом членов, зависящих от температуры, также можно пренебречь. Ситуация резко меняется для L , удовлетворяющих обратному соотношению:

$$L \gg \frac{\hbar c}{kT}. \quad (2.133)$$

В этом случае ведущий член взаимодействия двух металлических пластин, отнесенный к единичной площади, таков:

$$U(L, T) = -\zeta(3) \frac{kT}{8\pi L^2}, \quad (2.134)$$

где $\zeta(z)$ – дзета-функция Римана [143], $\zeta(3) = 1,202$. Для достаточно больших расстояний взаимодействие вновь удовлетворяет закону L^{-2} , как и в случае режима без запаздывания. Физическая ситуация похожа на ту, которая складывается при рассмотрении дисперсионного взаимодействия двух атомов (молекул), как описано в разд. 2.5. Это соответствует классическому пределу, и притяжение имеет чисто энтропийную природу [64, 65].

В случае двух плоскопараллельных пластин при переходе от режима без запаздывания к режиму с запаздыванием меняется зависимость потенциала с L^{-2} на L^{-3} . При дальнейшем увеличении расстояния потенциал вновь возвращается к зависимости вида L^{-2} . Такое поведение было предсказано Лифшицем [66] около 50 лет назад. Насколько известно автору, это до сих пор не было проверено экспериментально по причине слабости сил взаимодействия на больших расстояниях. При комнатной температуре $\hbar c/kT = 7,6 \cdot 10^{-4}$ см = 7,6 мкм. Условие (2.133) отвечает относительно большим расстояниям, более 50 мкм. Экспериментальное измерение величины энергии взаимодействия тел и ее зависимости от расстояния на меньших расстояниях проводились во многих лабораториях.

Первые прямые измерения сил Ван-дер-Ваальса, действующих между двумя телами, были проведены Абрикосовой и Дерягиным [144, 145]. Они использовали две кварцевые пластины; расстояние между ними изменялось от 100 до 400 нм, что контролировалось по оптической интерференции. Силы притяжения измерялись разработанным механизмом с обратной связью. После появления этой работы, несколько групп исследователей [146–148] опубликовали результаты аналогичных измерений со стеклянными, алюминиевыми и кварцевыми пластинами. Наименьшее достигнутое расстояние составляло около 100 нм, и таким образом, отвечало режиму с запаздыванием. Во всех экспериментах измеренные силы находились в приемлемом согласии с теорией Лифшица с учетом запаздывания.

Позднее Табор и Уинтертон [149] провели измерения при расстояниях, заметно меньших 100 нм. Они использовали очень гладкие слюдяные пластины и многолучевой интерферометр, который мог определять расстояния между цилиндрическими слюдяными листочками с точностью $\pm 0,4$ нм, и провели измерения при расстояниях от 30 до 5 нм. Это были первые измерения сил Ван-дер-Ваальса в режиме без запаздывания. Эти измерения, а также измерения,

проведенные Израелашвили и Табором [150] в большем диапазоне – от 1,4 до 130 нм, сделали возможным изучение перехода от режима без запаздывания к режиму с запаздыванием. Согласно [150], в диапазоне от 2 до 12 нм силы взаимодействия отвечают режиму без запаздывания, и зависимость от расстояния имеет вид L^{-n} с $n = 2,0 \pm 0,1$. На расстояниях, больших 12 нм, показатель степени увеличивается и достигает $n = 2,9$ при 50 нм. Таким образом, переход от режима без запаздывания к режиму с запаздыванием происходит в диапазоне 12–50 нм. На расстояниях, превышающих 50 нм, силы отвечают режиму запаздывания с показателем степени $n = 3,0 \pm 0,1$. Эксперименты [149, 150] продемонстрировали постепенный переход между незапаздывающим и запаздывающим режимами.

Дальнейшую экспериментальную проверку теории Лифшица провели Сабичкий и Андерсон [151]. Они точно измерили толщину пленок жидкого гелия на свежесколотых поверхностях фторидов щелочных металлов при $T = 1,38$ К. Толщина пленок варьировала от 1,0 до 25 нм, согласно данным акустической интерферометрии. Как отметил Шифф [152], относительно толстые пленки жидкого гелия образуются под действием сил Ван-дер-Ваальса. Проблема была детально изучена Дзялошинским и др. [134]. На основе общей теории Лифшица они вывели соотношение, связывающее величину дисперсионного взаимодействия с толщиной пленки. Экспериментальные данные [151] как функции толщины пленок находятся в хорошем соответствии с теоретическими предсказаниями [134].

Существование силы Казимира, действующей между двумя проводящими поверхностями в форме пластины и сферы в диапазоне от 0,6 до 6 мкм, было убедительно показано Ламорб [153]; установленные им значения отличались в пределах 5% от теоретически предсказанных¹⁾. Несколькими годами ранее величина близкого параметра – притяжения атома к проводящей плоскости – была измерена Сукеником с сотр. [154]. Они изучали отклонение атомов натрия, пролетающих через щель между золотыми пластинами с варьируемой шириной от 0,5 до 8 мкм. Точные измерения интенсивности пучка атомов натрия как функции расстояния между пластинами (L) выявили зависимость L^{-4} (режим запаздывания) и исключили потенциал без запаздывания L^{-3} .

Литература

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория поля*. – М.: Наука, 1973.
2. A.D. Buckingham, *Quart. Rev. Chem. Soc. London* **13**, 183 (1959).
3. A.D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
4. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley & Sons, New York, 1954.
5. A.L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman and Co., San Francisco, 1963.

¹⁾ Последующие измерения сил Казимира см. в [159, 160]; популярная статья о силах Казимира опубликована недавно Ламорб [161]. – Прим. автора к русскому изданию.

6. R.D. Nelson, D.R. Lide, and A.A. Mayolt, *Selected Values of Dipole Moments*, NBS Date Reference Series **10** (1967).
7. D.E. Strogryn and A.P. Strogryn, *Mol. Phys.* **11**, 371 (1966).
8. J.G. van Duijneveldt-van de Rijdt and F.B. van Duijneveldt, *J. Mol. Str. (Theochem)* **89**, 185 (1982).
9. J.S. Muentner, *J.Chem.Phys.* **56**, 5409 (1972), F.H. de Leeuw and A. Dymanus, *J. Mol. Spectr.* **48**, 427 (1973).
10. W.L. Meerts, F.H. de Leeuw, and A. Dymanus, *Chem. Phys.* **22**, 319 (1977).
11. A.J. Russell and M.A. Spackman, *Mol. Phys.* **88**, 1109 (1996).
12. A.D. Buckingham, C. Graham, and J.M. Williams, *Mol. Phys.* **49**, 703 (1983).
13. J.F. Ely, H.J.M. Hanley, and J.C. Straty, *J. Chem. Phys.* **59**, 842 (1973).
14. A.D. Buckingham and J.E. Cordle, *Mol. Phys.* **4**, 1037 (1974).
15. A.D. Buckingham, R.L. Disch, and D.A. Dummur, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3104 (1968).
16. A.T. Amos and R.J. Crispin, in *Theoretical Chemistry, Advances and Perspectives*, eds. H. Eyring and D. Henderson, Academic Press, New York, 1976, Vol.2, pp.1-66.
17. P.W. Milonni and J.H. Eberly, *Lasers*, Wiley & Sons, New York, 1988.
18. А.С. Давыдов, *Теория твердого тела*. – М.: Наука, 1976.
19. А.С. Давыдов, *Теория молекулярных экситонов*. – М.: Наука, 1968.
20. T. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Göttingen, 1951.
21. D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
22. И.Г. Каплан, В.Г. Плотников, *Химия высоких энергий*, **1**, 507 (1967).
23. I.G. Kaplan and O. Navarro, *J. Phys: Condens. Matter* **11**, 6187 (1999).
24. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London)* A **276**, 238 (1963); *Ibid.* A **277**, 237 (1964).
25. F. London, *Zs. Phys. Chem.* B **11**, 222 (1930).
26. F. London, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 8 (1937).
27. W. Kołos, *Int. J. Quant. Chem.* **1**, 169 (1967).
28. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. – М.: Наука, 1982.
29. J.C. Slater and J.G. Kirkwood, *Phys. Rev.* **37**, 682 (1931).
30. P.T. Pack, *J. Chem. Phys.* **46**, 1959 (1967).
31. T.H. Boyer, *Phys. Rev. A* **5**, 1799 (1972).
32. T.H. Boyer, *Phys. Rev. A* **6**, 314 (1972).
33. T.H. Boyer, *Phys. Rev. A* **7**, 1832 (1973).
34. T.H. Boyer, *Phys. Rev. A* **9**, 2078 (1974).
35. H.B.G. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
36. T.H. Boyer, *Phys. Rev. A* **11**, 1650 (1975).
37. И.Г. Каплан, *Симметрия многоэлектронных систем*. – М.: Наука, 1969.
38. H. Böhm and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **77**, 2028 (1982).
39. B. Jeziorski and M. van Hemert, *Mol. Phys.* **31**, 713 (1976).
40. P.E.S. Wormer and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **62**, 3326 (1975).
41. W. Kołos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965).
42. R. Eisenschitz and F. London, *Zs. f. Phys.* **60**, 491 (1930).
43. J.N. Murrell and G. Shaw, *J. Chem. Phys.* **49**, 4731 (1968).
44. T. Korona, H.L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 5109 (1997).
45. V.F. Lotrich, H.L. Williams, K. Szalewicz, B. Jeziorski, R. Moszynski, P.E.S. Wormer, and A. van de Avoird, *J. Chem. Phys.* **103**, 6076 (1995).

46. P.O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 631 (1962).
47. C. Herring, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 80 (1962).
48. C. Herring and H. Flicker, *Phys. Rev.* **134A**, 362 (1964).
49. M.H. Alexander and L. Salam, *J. Chem. Phys.* **46**, 430 (1967).
50. W. Kołos and L. Wolniewicz, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 457 (1974).
51. T. Holstein, *J. Phys. Chem.* **56**, 832 (1952).
52. T.C. Scott, J.F. Babb, A. Dalgarno, and J.D. Morgan III, *Chem. Phys. Lett.* **203**, 175 (1993); *J. Chem. Phys.* **99**, 2841 (1993).
53. D.R. Herschbach, *Adv. Chem. Phys.* **10**, 319 (1966).
54. В.Б. Леонас, А.П. Калинин, *УФН*, **121**, 561 (1977).
55. R.S. Mulliken and W.B. Person, *Molecular Complexes*, Wiley & Sons, New York, 1969.
56. H. Umeyama, K. Morokuma and S. Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.* **99** 330 (1977).
57. E.J. Verwey and J. Overbeck, *Theory of The Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
58. A.D. McLachlan, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **271**, 387 (1963).
59. И.Е. Дзялошинский, *ЖЭТФ*, **30**, 1152 (1956).
60. E.A. Power, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 167 (1967).
61. E.A. Power, *Phys. Rev. A* **10**, 756 (1974).
62. W.J. Meath and J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **44**, 3197, 3210 (1966).
63. B.W. Ninham and J. Daicic, *Phys. Rev. A* **57**, 1870 (1998).
64. H. Wennerström, J. Daicic, and B.W. Ninham, *Phys. Rev. A* **60**, 2581 (1999).
65. M. Revzen, R. Opher, M. Opher, and A. Mann, *J. Phys. A: Math. Gen.* **30**, 7783 (1997).
66. Е.М. Лифшиц, *ЖЭТФ*, **29**, 94 (1955).
67. P.W. Milonni and A. Smith, *Phys. Rev. A* **53**, 3484 (1996).
68. B.V. Derjaguin and L.D. Landau, *Acta Physicochimica (USSR)* **14**, 633 (1941).
69. J.C. Crocker and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 352 (1994).
70. K. Vondermassen, J. Bongers, A. Mueller, and H. Versmold, *Langmuir* **10**, 1351 (1994).
71. H. Löwen, P.A. Madden, and J.P. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1081 (1992).
72. E.B. Sirota, H.D. Ou-Yang, S.K. Sinha, and P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1524 (1989).
73. N. Ise and H. Matsuoka, *Macromolecules* **27**, 5218 (1994).
74. A.E. Larsen and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3862 (1996).
75. G.M. Kepler and S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 356 (1994).
76. M.D. Carbajal-Tinoco, F. Castro-Román, and J.L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E* **53**, 3745 (1996).
77. J.C. Crocker and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1897 (1996).
78. D.G. Grier, *Nature* **393**, 621 (1998).
79. A.E. Larsen and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3862 (1996).
80. J.C. Neu, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1072 (1999).
81. E. Trizac and J.-L. Raimbault, *Phys. Rev. E* **60**, 653 (1999).
82. T.M. Squires and M.P. Brenner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4976 (2000).
83. B.I. Ivlev, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 4829 (2002).
84. Y.O. Popov, *J. Colloid Interface Sci.* **252**, 320 (2002).
85. Y. Han and D.G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 148301 (2004).
86. E.A. Hessels, P.W. Arcuni, F.J. Deck, and S.R. Lundeen, *Phys. Rev. A* **46**, 2622 (1992).
87. E. Kelsey and L. Spruch, *Phys. Rev. A* **18**, 15 (1978).

88. Я.Б. Зельдович, *ЖЭТФ*, **33**, 1531 (1957); **36**, 964 (1959).
89. В.А. Алексеев, Я.Б. Зельдович, И.И. Собельман, *УФН*, **118**, 385 (1976).
90. S.M. Arpenko and Y.E. Losovik, *J. Phys. B* **15**, L57 (1982).
91. E.R. Boston and P.G.H. Sandars, *J. Phys. B* **23**, 2663 (1990).
92. I.B. Khriplovich, *Parity Nonconservation in Atomic Phenomena*, Gordon and Breach, London, 1991.
93. В.М. Дубовик, А.А. Чешков, *Физика элементарных частиц и атомного ядра*, **5**, 791 (1974).
94. В.М. Дубовик, Л.А. Тосунян, В.В. Тугушев, *ЖЭТФ*, **90**, 590 (1986).
95. V.M. Dubovik and V.V. Tugushev, *Phys. Reports* **187**, 145 (1990).
96. J. Coulon, A. Rogalev, F. Wilhelm, C. Coulon-Ginet, P. Carra, D. Cabaret, and C. Brouder, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 237401 (2002).
97. S. Di Matteo, *Phys. Rev. B* **70**, 165115 (2004).
98. I.B. Khriplovich and M.E. Pospelov, *Z. Phys. D* **17**, 81 (1990).
99. Г. Бете, Э. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами*, М.: Физматиздат, 1960.
100. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кэртис, Р. Бэрд, *Молекулярная теория газов и жидкостей*. – М.: ИЛ, 1961.
101. T. Itoh, *Rev. Mod. Phys.* **37** 159 (1965).
102. J.O. Hirschfelder and W.J. Meath, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 3 (1967).
103. J. Sucher, *Phys. Rev. A* **22**, 348 (1980).
104. J. Sucher, *Phys. Scr.* **36**, 271 (1987).
105. Y. Ishikawa and U. Kaldor, in *Computational Chemistry: Review of Current Trends*, ed. J. Leszczynski, World Scientific, Singapore, 1996, Vol.1, pp.1-52.
106. U. Kaldor and E. Eliav, *Adv. Quant. Chem.* **31**, 313 (1999).
107. U. Kaldor and B.A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **230**, 1 (1994).
108. E. Eliav and U. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* **248**, 405 (1996).
109. N.S. Mosyagin, A.V. Titov, E. Eliav, and U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **115**, 2007 (2001).
110. A.N. Petrov, N.S. Mosgayin, T.A. Isaev, A.V. Titov, V.F. Ezhov, E. Eliav, and U. Kaldor, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 073001 (2002).
111. *Relativistic Electronic Structure Theory, Part 1, Fundamentals*, ed. P. Schwerdtfeger, Elsevier, Amsterdam, 2002.
112. *Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2, Applications*, ed. P. Schwerdtfeger, Elsevier, Amsterdam, 2004.
113. W. Kołos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964).
114. N.G. Van Kampen, B.R.A. Nijboer, and K. Schram, *Phys. Lett. A* **26**, 307 (1968).
115. E.E. Johnston, S.T. Epstein, and W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* **47**, 1271 (1967).
116. L. Gomberoff and E.A. Power, *Proc. Roy Soc. (London) A* **295**, 476 (1966).
117. W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* **45**, 4519 (1966).
118. T.Y. Chang, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 911 (1967).
119. J.E. Harriman, M. Twerdochlib, M.B. Milleur and J.O. Hirschfelder, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **57**, 1558 (1967).
120. M.B. Milleur, L.A. Curtiss, M. Twerdochlib and J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **48**, 4261 (1968).
121. D. Langbein, *Theory of Van der Waals Attraction*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1974.
122. J. Mahanty and B.W. Ninham, *Dispersion Forces*, Academic Press, London, 1976.

123. B.V. Derjaguin, *Theory of Stability of Colloids and Thin Films*, Consultants Bureau, New York, 1989.
124. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Second Edition, Academic Press, London, 1991.
125. H.B.G. Casimir, *Proc. Kon. Ned. Acad. Wetenschap* **51**, 793 (1948).
126. H.B.G. Casimir, *J. chim. Phys.* **46**, 407 (1949).
127. H.B.G. Casimir, *Physica* **19**, 846 (1953).
128. G. Plunien, B. Müller, and W. Greiner, *Phys. Rep.* **134**, 87 (1986).
129. E. Elizalde and A. Romero, *Amer. J. Phys.* **59**, 711 (1991).
130. В.М. Мостепаненко, Н.Н. Трунов, *УФН*, **156**, 385 (1988).
131. L.S. Brown and G.J. Maclay, *Phys. Rev.* **184**, 1272 (1969).
132. A.E. González, *Ann. Phys. (N.Y.)* **168**, 79 (1986).
133. N.G. Van Kampen, B.R.A. Nijboer and K. Schram, *Phys. Lett. A* **26**, 307 (1968).
134. И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *УФН*, **73**, 381 (1961).
135. V.A. Parsegian and B.W. Ninham, *J. Chem. Phys.* **52**, 4578 (1970).
136. V.A. Parsegian and B.W. Ninham, *Biophys. J.* **10**, 646, 664 (1970).
137. R.H.S. Winterton, *Contemp. Phys.* **11**, 559 (1970).
138. J.H. de Boyer, *Trans. Farad. Soc.* **32**, 21 (1936).
139. H.C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
140. В.М. Набутовский, В.П. Белоусов, А.М. Коротких, *ЖЭТФ*, **77**, 700 (1979).
141. J. Mehra, *Physica* **37**, 145 (1967).
142. J. Schwinger, L.I. DeRead, Jr., and K.A. Milton, *Ann. Phys. (N.Y.)* **115**, 1 (1978).
143. *Handbook of Mathematical Functions*, eds. M. Abramowitz and I.A. Stegun, National Bureau of Standards, Washington, 1964.
144. И.И. Абрикосова, Б.В. Дерягин, *ДАН СССР*, **90**, 1055 (1953).
145. B.V. Derjaguin and I.I. Abrikosova, *Discuss. Faraday Soc.* **18**, 33 (1954).
146. J.A. Kitchener and A.P. Drosser, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **242**, 403 (1957).
147. M.J. Sparnaay, *Physica* **24**, 751 (1958).
148. W. Black, J.G.V. de Jongh, J. Overbeck, and M.J. Sparnaay, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1597 (1960).
149. D. Tabor and R.H.S. Winterton, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **312**, 435 (1969).
150. J.N. Israelachvili and D. Tabor, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **331**, 19 (1972).
151. E.S. Sabsky and C.H. Anderson, *Phys. Rev. A* **7**, 790 (1973).
152. L. Schiff, *Phys. Rev.* **59**, 839 (1941).
153. S.K. Lamoreaux, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 5 (1997).
154. C.I. Sukenik, M.G. Boshier, D. Cho, V. Sandoghdar, and E.A. Hinds, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 560 (1993).
155. * P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988).
156. * P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **97**, 597 (1997).
157. * P. Pyykkö, *Chem. Int. Ed.*, **43**, 4412 (2004).
158. * M.P. Hertzberg, R.L. Jaffe, M. Rardar, and A. Scardicchio, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 250407 (2003).
159. * U. Mohideen and A. Roy, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4549 (1998).
160. * G. Bressi, O.G. Carugno, R. Onofrio, and G. Ruoso, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 041804 (2002).
161. * S.K. Lamoreaux, *Physics Today*, February, **40** (2007).

РАСЧЕТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

3.1 Большие расстояния

3.1.1 Вывод общего выражения для мультипольного разложения оператора кулоновского взаимодействия

В гл. 2 был приведен общий вид оператора электростатического взаимодействия (2.37), выраженного через неприводимые сферические тензоры. В этом разделе будет детально изложен вывод этого выражения.

Для простоты выражений рассмотрим взаимодействие двух атомов A и B . Общий вид оператора электростатического взаимодействия двух молекул был приведен выше (см. гл. 2, выражение (2.2)). В случае двух атомов этот оператор в атомной системе единиц ($\hbar = m = e = 1$) будет выглядеть следующим образом:

$$V = - \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_A}{r_{aj}} - \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_B}{r_{bi}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (3.1)$$

где индекс i нумерует электроны атома A , а j — электроны атома B .

При разложении оператора V_{AB} в ряд по R^{-n} основная проблема связана с разложением r_{ij}^{-1} . Разложение r_{aj}^{-1} и r_{bi}^{-1} в ряд по обратным степеням R давно известно в математической литературе. Коэффициентами такого разложения (при $|r_1| > R$) являются полиномы Лежандра $P_l(\cos \theta)$ [1], где θ отвечает углу между векторами \mathbf{r}_i (\mathbf{r}_j) и \mathbf{R} (см. рис. 3.1).

$$\frac{1}{r_{b1}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + R^2 - 2r_1 R \cos \theta_1}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r_1}{R}\right)^l P_l(\cos \theta_1), \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{r_{a2}} = \frac{1}{\sqrt{r_2^2 + R^2 - 2r_2 R \cos \theta_2}} = \frac{1}{R} \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \left(\frac{r_2}{R}\right)^l P_l(\cos \theta_2). \quad (3.3)$$

Для произвольной системы координат, в которой направление оси z отличается от направления вектора \mathbf{R} , ориентация векторов \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 и \mathbf{R} может быть

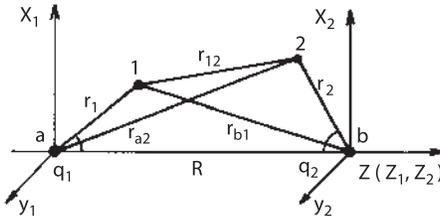


Рис. 3.1. Обозначения для двухцентральной системы координат.

задана сферическими углами $(\theta_1, \varphi_1) \equiv \Omega_1$, $(\theta_2, \varphi_2) \equiv \Omega_2$ и $(\theta_R, \varphi_R) \equiv \Omega_R$. Поскольку полиномы Лежандра могут быть выражены через произведения сферических функций, то выражения (3.2) и (3.3) могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{1}{r_{b1}} = \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\frac{r_1}{R}\right)^l \frac{Y_l^m(\Omega_1) Y_l^{m*}(\Omega_R)}{2l+1}, \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{r_{a2}} = \frac{4\pi}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^l \left(\frac{r_2}{R}\right)^l \frac{Y_l^m(\Omega_2) Y_l^{m*}(\Omega_R)}{2l+1}. \quad (3.5)$$

Разложение r_{ij}^{-1} в ряд по обратным степеням R носит название *биполярного* или *мультипольного разложения*. Такое разложение верно только в случае, когда эффективные диаметры электронных оболочек атомов A и B много меньше R , поскольку только тогда можно пренебречь перекрыванием электронных оболочек взаимодействующих систем. Среди различных способов получения биполярного разложения наиболее элегантный был предложен Роузом [2]. Его подход основан на использовании неприводимых сферических тензоров [3] (см. разд. П2.2.6). Здесь же будет приведен более простой, хоть и довольно изощренный вывод, основанный на подходе, развитом в работах [4, 5].

Пусть $r_{12} \neq 0$. Тогда кулоновский потенциал r_{12}^{-1} удовлетворяет уравнению Лапласа относительно координат первого и второго электронов:

$$\Delta_1 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0, \quad \Delta_2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0. \quad (3.6)$$

Известно, что частным решением уравнений (3.6) в сферической системе координат являются функции

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

Поскольку r_{12} зависит от координат как первой (r_1, Ω_1) , так и второй (r_2, Ω_2) частиц, то при больших значениях R функцию r_{12}^{-1} можно представить в виде произведений частных решений уравнений Лапласа, упомянутых выше:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_1, l_2} \sum_{m_1, m_2} \frac{S(l_1, l_2, m_1, m_2)}{R^{l_1+l_2+1}} r_1^{l_1} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega_1) r_2^{l_2} Y_{l_2}^{m_2}(\Omega_2), \quad (3.7)$$

где $S(l_1, l_2, m_1, m_2)$ — коэффициенты, подлежащие определению.

Для того чтобы определить их, можно использовать тот факт, что расстояние r_{12} инвариантно относительно вращений и трансляций системы координат в силу свойств скалярной величины. Используем свойство инвариантности относительно вращений. При бесконечно малом повороте на угол $d\varphi$ относительно оси z любая функция $\Phi(\mathbf{r})$ переходит в следующую:

$$\Phi' = \left(1 + id\varphi \widehat{L}_z\right) \Phi, \quad (3.8)$$

где $\widehat{L}_z = \widehat{L}_{1z} + \widehat{L}_{2z}$ — оператор проекции полного углового момента \mathbf{L} ($\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$) на ось z . Напомним, что для сферических функций выполняются следующие соотношения [6]:

$$\widehat{L}^2 Y_l^m(\Omega) = l(l+1) Y_l^m(\Omega), \quad \widehat{L}_z Y_l^m(\Omega) = m Y_l^m(\Omega). \quad (3.9)$$

Как следует из уравнения (3.8), условие инвариантности r_{12}^{-1} относительно вращений системы координат эквивалентно следующему¹⁾:

$$\widehat{L}_z \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = \left(\widehat{L}_{1z} + \widehat{L}_{2z} \right) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0. \quad (3.10)$$

С другой стороны, из уравнений (3.9) и (3.10) следует, что действие оператора \widehat{L}_z на произведение сферических функций в разложении (3.7) приводит к следующему соотношению для индексов m_1 и m_2 :

$$m_1 + m_2 = 0.$$

Поэтому двойная сумма по m_1 и m_2 в уравнении (3.7) может быть заменена на одинарную. Перепишем уравнение (3.7) следующим образом:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_1, l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-l_<}^{l_<} \frac{F(l_1, l_2, m) 4\pi r_1^{l_1} r_2^{l_2} Y_{l_1}^m(\Omega_1) Y_{l_2}^{-m}(\Omega_2)}{R^{l_1+l_2+1} [(2l_1+1)(2l_2+1)]^{1/2}}, \quad (3.11)$$

где $l_< = \min(l_1, l_2)$ и $F(l_1, l_2, m)$ суть коэффициенты, которые надо определить.

Докажем, что функция

$$Z_{12}(l_1, l_2) = \sum_{m=-l_<}^{l_<} F(l_1, l_2, m) r_1^{l_1} Y_{l_1}^m(\Omega_1) r_2^{l_2} Y_{l_2}^{-m}(\Omega_2) \quad (3.12)$$

¹⁾ Правильность уравнения (3.10) легко проверить прямой подстановкой, поскольку r_{12} зависит от φ только как $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, а оператор \widehat{L}_z имеет вид $\widehat{L}_z = -i \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \right)$.

является собственной для оператора $\widehat{\mathbf{L}}^2 = (\widehat{\mathbf{L}}_1 + \widehat{\mathbf{L}}_2)^2$ с собственным значением

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 Z_{12} = (l_1 + l_2)(l_1 + l_2 + 1) Z_{12}. \quad (3.13)$$

Из уравнения (3.10) следует:

$$\widehat{L}_z Z_{12} = 0. \quad (3.14)$$

Для доказательства (3.13) рассмотрим следующее векторное тождество [5]:

$$[\mathbf{r}_1 \nabla_1][(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)(\nabla_1 + \nabla_2)] = i[\mathbf{r}_1 \nabla_1] \mathbf{L} - (\mathbf{r}_1 \nabla_1)(\mathbf{r}_2 \nabla_1) + (\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \nabla_1^2 + [\mathbf{r}_1 \nabla_1][\mathbf{r}_1 \nabla_2], \quad (3.15)$$

и используем условие инвариантности r_{12}^{-1} относительно сдвига. Поскольку оператор бесконечно малого сдвига выражается через ∇ [6, 7], то аналогично условию (3.10):

$$(\nabla_1 + \nabla_2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = 0. \quad (3.16)$$

В справедливости выражения (3.16) можно убедиться непосредственной проверкой.

Действие левой части равенства (3.15) на r_{12}^{-1} вследствие соотношения (3.16) равно нулю. Для нахождения результата действия правой части (3.15) на r_{12}^{-1} учтем определение оператора $\widehat{\mathbf{L}}_1 = -i[\mathbf{r}_1 \nabla_1]$, уравнение (3.16) и следующее равенство:

$$\nabla_1 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = -\nabla_2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right), \quad (3.16a)$$

которое следует из уравнения (3.16). Получаем:

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

Аналогично можно записать:

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

Комбинируя эти формулы и выражая $\mathbf{r} \nabla = r \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ в сферических координатах, получим:

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) = \left\{ 2 \left(r_1 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) \left(r_2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) + L_1^2 + L_2^2 \right\} \left(\frac{1}{r_{12}} \right). \quad (3.17)$$

Подставляя разложение (3.11) в правую и левую части выражения (3.17) и учитывая равенство

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

а также первое уравнение (3.9) для сферических функций, приходим к уравнению (3.13).

Итак, согласно уравнениям (3.13) и (3.14), функция Z_{12} является собственной функцией квадрата полного момента количества движения и его проекции на ось z (с нулевым собственным значением). Входящие в определение Z_{12} сферические функции $Y_{l_1}^m$ и $Y_{l_2}^{-m}$ являются, согласно выражению (3.9), собственными функциями операторов угловых моментов \widehat{L}_1^2 , \widehat{L}_{1z} и \widehat{L}_2^2 , \widehat{L}_{2z} соответственно. Как известно, в квантовой механике построение собственных функций \widehat{L}^2 и \widehat{L}_z осуществляется из произведений \widehat{L}_1 , \widehat{L}_{1z} и \widehat{L}_2^2 , \widehat{L}_{2z} с помощью коэффициентов Клебша–Гордана (см. разд. П2.2.4). Следовательно, коэффициенты $F(l_1, l_2, m)$ должны быть пропорциональны коэффициентам Клебша–Гордана:

$$F(l_1, l_2, m) = C_{l_1 l_2} \langle l_1 m, l_2 - m | L 0 \rangle \quad (3.18)$$

с точностью до множителя, не зависящего от m . Коэффициенты Клебша–Гордана в уравнении (3.18) равны [8–10]:

$$\langle l_1 m, l_2 - m | L 0 \rangle = \left[\frac{(2l_1)! (2l_2)!}{(2l_1 + 2l_2)! (l_1 + m)! (l_1 - m)! (l_2 + m)! (l_2 - m)!} \right]^{1/2}. \quad (3.19)$$

Для определения $C_{l_1 l_2}$ достаточно рассмотреть любой частный случай. Пусть $\theta_1 = \theta_2 = 0$, тогда $r_{12} = R + r_2 - r_1$, и разложение по степеням R^{-1} сводится к геометрической прогрессии, что позволяет путем сравнения полученной прогрессии с рядом (3.11) при $\theta_1 = \theta_2 = 0$ и коэффициентами (3.19) найти $C_{l_1 l_2}$.

$$C_{l_1 l_2} = (-1)^{l_2} \left[\frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} \right]^{1/2} (l_1 + l_2)! \quad (3.20)$$

Тогда из уравнений (3.18)–(3.20) получаем:

$$F(l_1, l_2, m) = (-1)^{l_2} \frac{(l_1 + l_2)!}{[(l_1 + m)! (l_1 - m)! (l_2 + m)! (l_2 - m)!]^{1/2}}. \quad (3.21)$$

Разложения (3.4) и (3.5) получаются из (3.11) и (3.21) как частные случаи. Так, разложение (3.4) отвечает значениям $l_2 = 0$ и $m = 0$, а разложение (3.5) — значениям $l_1 = 0$ и $m = 0$ ($Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$).

Запишем теперь общую формулу для слагаемого гамильтониана, отвечающего взаимодействию электронов. Подставляя в (3.11) коэффициенты (3.21) и выделяя слагаемые с $l_1 = l_2 = 0$ и $l_1 = 0, l_2 \neq 0$ или $l_1 \neq 0, l_2 = 0$, получаем:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} &= \frac{N_A N_B}{R} - N_A \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^l}{R^{l+1}} Q_l^0(B) - N_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}} + \\ &+ \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_<}^{l_<} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B), \end{aligned} \quad (3.22)$$

где совокупность $2l + 1$ величин Q_l^m составляет 2^l -польный момент системы зарядов¹⁾:

$$Q_l^m(A) = - \sum_{i=1}^{N_A} \left[\frac{4\pi}{2l+1} \right]^{1/2} r_i^l Y_l^m(\Omega_i), \quad (3.23a)$$

$$Q_l^{-m}(B) = - \sum_{j=1}^{N_B} \left[\frac{4\pi}{2l+1} \right]^{1/2} r_j^l Y_l^{-m}(\Omega_j), \quad (3.23б)$$

где $Q_0^0(A) = -N_A$. При $l = 1$ получается дипольный момент, при $l = 2$ — квадрупольный момент, при $l = 3$ — октупольный и т. д. Выражения для моментов от дипольного до гексадекапольного в декартовых координатах приведены в разд. 2.1.2; общее выражение для декартова тензора m -го ранга приведено там же (уравнение (2.13)). Связь сферических и декартовых компонент дипольного и квадрупольного моментов определяется выражением (2.25).

Разложения для r_{bi}^{-1} и r_{aj}^{-1} (см. уравнения (3.4) и (3.5)) после суммирования по i и j могут быть записаны через мультипольные моменты. Выделяя слагаемое с $l = 0$, как это сделано в уравнении (3.22), получаем:

$$\begin{aligned} - \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_B}{r_{bi}} &= - \frac{N_A Z_B}{R} + Z_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}}, \\ - \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_A}{r_{aj}} &= - \frac{N_B Z_A}{R} + Z_A \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{Q_l^0(B)}{R^{l+1}}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Теперь у нас все есть для записи оператора энергии взаимодействия (3.1) через мультипольные моменты. Подставляя уравнения (3.22) и (3.24) в уравнение (3.1) и учитывая, что заряды атомов равны

$$q_A = Z_A - N_A, \quad q_B = Z_B - N_B, \quad (3.25)$$

приходим к окончательному результату:

$$\begin{aligned} V &= \frac{q_A q_B}{R} + q_B \sum_{l=1}^{\infty} \frac{Q_l^0(A)}{R^{l+1}} + q_A \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{Q_l^0(B)}{R^{l+1}} + \\ &+ \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_<}^{l_<} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B). \end{aligned} \quad (3.26)$$

¹⁾ Напомним, что все выражения приводятся в атомной системе единиц, в которой заряд электрона равен -1 , а заряд ядра $-Z_A$. При переходе к размерным единицам при суммировании по i и j в уравнениях (3.23a) и (3.23б) мы должны учесть заряды e_i и e_j соответственно. Это же обстоятельство следует иметь в виду и при рассмотрении выражения (3.25) при определении зарядов ионов q_A и q_B .

Выпишем в явном виде первые члены разложения (3.26) до члена R^{-3} включительно. Выражая сферические компоненты через декартовы по уравнению (2.25), получаем:

$$V = \frac{q_A q_B}{R} + \frac{q_B d_z^A - q_A d_z^B}{R^2} + \frac{q_B Q_{zz}^A + q_A Q_{zz}^B}{R^3} + \frac{1}{R^3} (-2d_z^A d_z^B + d_y^A d_y^B + d_x^A d_x^B) + 0(R^{-4}). \quad (3.27)$$

Первые три слагаемых отвечают монополь-монопольному, монополь-дипольному и монополь-квадрупольному взаимодействию. Четвертое слагаемое отвечает диполь-дипольному взаимодействию. Его вид отличается от формулы (1.6) из гл. 1, так как разложение (3.26) получено в системе координат с осью z , направленной по \mathbf{R} от ядра A к ядру B . С этим же связана асимметрия по индексам ядер A и B . Если ввести на ядрах A и B локальную систему координат такую, что оси z_A и z_B будут направлены навстречу друг другу, то выражение (3.26) и следующее из него уравнение (3.27) становятся симметричными по индексам A и B .

Обобщение разложения (3.26) для случая молекул не составляет труда. Для этого надо задать положения ядер в молекулах через радиус-векторы \mathbf{R}_a и \mathbf{R}_b (a и b принимают значения от 1 до n_A и n_B соответственно), каждый из которых характеризуется совокупностью сферических углов Ω_a и Ω_b . В определении мультипольных моментов (3.23) необходимо добавить суммирование по ядрам. Тогда, например, для молекулы A , получаем:

$$Q_l^m(A) = \sum_{a=1}^{n_A} Z_a \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} R_a^l Y_l^m(\Omega_a) - \sum_{i=1}^{N_A} \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} r_i^l Y_l^m(\Omega_i). \quad (3.28)$$

Будучи выражено через мультипольные моменты (3.28), мультипольное разложение для взаимодействующих молекул имеет тот же вид, что и для атомов. В частности, для взаимодействия нейтральных молекул первые три слагаемых в (3.26) равны нулю, и мультипольное разложение начинается со слагаемого, пропорционального R^{-3} :

$$V = \sum_{l_1, l_2=1}^{\infty} \sum_{m=-l_1}^{l_1} \frac{F(l_1, l_2, m)}{R^{l_1+l_2+1}} Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B). \quad (3.29)$$

3.1.2 Энергия взаимодействия двух атомов в S-состояниях

Рассмотрим подробно взаимодействие двух атомов, находящихся в S-состояниях, то есть примем, что $L = M = 0$. Собственная функция опе-

ратора Гамильтона $H_0 = H_A + H_B$ в случае невзаимодействующих атомов есть произведение атомных волновых функций:

$$\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^A \Psi_0^B. \quad (3.30)$$

При расчете по теории возмущений функция (3.30) служит волновой функцией нулевого приближения. Поскольку в сферически симметричных состояниях атомы не имеют статических мультипольных моментов, поправка первого приближения теории возмущений, полученная интегрированием разложения (3.29) по распределению электронной плотности с волновой функцией (3.30), обращается в нуль. По той же причине в случае, когда перекрытием между электронными плотностями взаимодействующих атомов можно пренебречь, отсутствует и индукционная энергия (см. разд. 2.3.1).

Для нахождения мультипольного разложения дисперсионной энергии во втором порядке теории возмущений необходимо подставить разложение (3.29) в выражение для дисперсионной энергии (2.60). Матричные элементы в сумме разобьются на произведения следующих атомных матричных элементов:

$$\langle 0_a | Q_{l_1}^m | s_a \rangle \langle s_a | Q_{l_1'}^{m'} | 0_a \rangle \langle 0_b | Q_{l_2}^{-m} | t_b \rangle \langle t_b | Q_{l_2'}^{-m'} | 0_b \rangle, \quad (3.31)$$

где для упрощения записи введено обозначение $|s_a\rangle$. Для атомов состояние характеризуется значениями углового момента L и его проекции M , то есть $s_a = \gamma_a L_a M_a$, где γ_a — дополнительные квантовые числа, нумерующие состояния с одинаковыми L_a и M_a . Таким образом,

$$|s_a\rangle \equiv |\Psi_{\gamma_a L_a M_a}^A\rangle.$$

Поскольку для S-состояния $L = M = 0$, то, согласно теореме Вигнера–Эккарта (см. разд. П2.2.6), матричный элемент приобретает следующий вид:

$$\langle 0_a | Q_{l_1}^m | \gamma_a L_a M_a \rangle = \langle 00 | l_1 m, L_a M_a \rangle \langle 0_a || Q_{l_1} || \gamma_a L_a \rangle, \quad (3.32)$$

где двойная черта в матричном элементе правой части равенства означает его независимость от проекций угловых моментов. Входящий в уравнение (3.32) коэффициент Клебша–Гордана не равен нулю лишь в случае $L_a = l_1$ и $M_a + m = 0$ и аналогично, если $L_a = l_1'$ и $M_a + m' = 0$, откуда следуют важные равенства $l_1 = l_1'$, $m = m'$ и $l_2 = l_2'$. Таким образом, выражение (3.31) эквивалентно следующему:

$$|\langle s_a | Q_{l_1}^m | 0_a \rangle|^2 |\langle t_b | Q_{l_2}^{-m} | 0_b \rangle|^2. \quad (3.33)$$

Коэффициент Клебша–Гордана в уравнении (3.32) приведен в разд. П2, выражение (П2.211). Этот коэффициент равен:

$$\langle 00 | l_1 m, l_1 - m \rangle = (-1)^{l_1 - m} \frac{1}{\sqrt{2l_1 + 1}}. \quad (3.34)$$

Следовательно, в выражении (3.33) зависимость от m отсутствует, что позволяет брать мультипольные моменты Q_l^m при $m = 0$. В результате получаем

следующее выражение для дисперсионной энергии взаимодействия двух атомов в S-состояниях:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} \frac{D^{AB}(l_1, l_2)}{R^{2(l_1+l_2+1)}}, \quad (3.35)$$

$$D^{AB}(l_1, l_2) = \sum_{m=-l_<}^{l_<} F(l_1, l_2, m)^2 \sum_{s_a, t_b} ' \frac{|\langle s_a | Q_{l_1}^0(A) | 0_a \rangle|^2 |\langle t_b | Q_{l_2}^0(B) | 0_b \rangle|^2}{\omega_{s_0}^A + \omega_{t_0}^B}, \quad (3.36)$$

где штрих в сумме по s_a и t_b означает, что она не включает состояния 0_a и 0_b . В знаменателе выражения (3.36) помещены частоты переходов, совпадающие в атомной системе единиц с разностью энергий возбужденного и основного состояний атомов:

$$\omega_{s_0}^A = E_s^A - E_0^A, \quad \omega_{t_0}^B = E_t^B - E_0^B. \quad (3.37)$$

Можно доказать, что

$$\sum_{m=-l_<}^{l_<} F(l_1, l_2, m)^2 = \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!}. \quad (3.38)$$

Коэффициенты $D(l_1, l_2)$ выражаются через интеграл от поляризуемостей изолированных атомов. Впервые такое представление было получено в классической работе Казимира и Полдера [11]. Авторы заменили сумму частот в знаменателе (3.36) их произведением, воспользовавшись следующим интегральным тождеством:

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{ab}{(a^2+z^2)(b^2+z^2)} dz; \quad a > 0, \quad b > 0. \quad (3.39)$$

Это равенство доказано в разд. 2.3.2. Обозначая $\omega_{a_0}^A$ и $\omega_{b_0}^B$ как a и b в уравнении (3.39), для коэффициента $D(l_1, l_2)$ получаем следующее равенство (см. вывод для дипольного случая в разд. 2.3.2):

$$D^{AB}(l_1, l_2) = \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_{l_1}^A(i\omega) \alpha_{l_2}^B(i\omega) d\omega, \quad (3.40)$$

где $\alpha_l(i\omega)$ — мультипольная динамическая поляризуемость, зависящая от мнимого аргумента и определяемая согласно формуле:

$$\alpha_l(i\omega) = \sum_n ' \frac{f_{n0}^l}{\omega_{n0}^2 - (i\omega)^2} = \sum_n ' \frac{f_{n0}^l}{\omega_{n0}^2 + \omega^2}. \quad (3.41)$$

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

$$f_{n0}^l = 2\omega_{n0} |\langle n | Q_l^0 | 0 \rangle|^2. \quad (3.42)$$

В случае дипольных переходов $l = 1$ и формула (3.42) переходит в выражение:

$$f_{n0}^1 = 2\omega_{n0} |\langle n | z | 0 \rangle|^2 = \frac{2}{3}\omega_{n0} |\langle n | \mathbf{r} | 0 \rangle|^2. \quad (3.43)$$

Обычно разложение (3.35) записывается в виде суммы по степеням R^{-n} (см. уравнение (2.62)):

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n^{AB}}{R^n}, \quad (3.44)$$

где для атом-атомных взаимодействий в разложение (3.44) входят только слагаемые с четными степенями. Коэффициенты C_n^{AB} называются *дисперсионными постоянными* или дисперсионными коэффициентами. Для перехода от выражения (3.35) к (3.44) обозначим $2(l_1 + l_2 + 1)$ через n и перейдем от суммирования по l_1 и l_2 к суммированию по l_1 и n , заменив l_2 на $n/2 - l_1 - 1$. Поскольку при фиксированном n максимальное значение l_1 достигается при минимальном $l_2 = 1$, то суммирование по l_1 ведется до $n/2 - 2$. В результате (3.35) переходит в выражение:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{n=6}^{\infty} \sum_{l_1=1}^{n/2-2} \frac{D^{AB}(l_1, n/2 - l_1 - 1)}{R^n}. \quad (3.45)$$

откуда следует, что

$$C_n^{AB} = \sum_{l_1=1}^{n/2-2} D^{AB}(l_1, n/2 - l_1 - 1). \quad (3.46)$$

Так, для первых трех дисперсионных коэффициентов получаем:

$$\begin{aligned} C_6^{AB} &= D^{AB}(1, 1), & C_8^{AB} &= D^{AB}(1, 2) + D^{AB}(2, 1), \\ C_{10}^{AB} &= D^{AB}(1, 3) + D^{AB}(2, 2) + D^{AB}(3, 1). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Равенства (3.40) и (3.47) позволяют записать интегральные формулы для коэффициентов:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_1^A(i\omega) \alpha_1^B(i\omega) d\omega, \quad (3.48)$$

$$C_8^{AB} = \frac{15}{2\pi} \int_0^{\infty} [\alpha_1^A(i\omega) \alpha_2^B(i\omega) + \alpha_2^A(i\omega) \alpha_1^B(i\omega)] d\omega, \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned}
 C_{10}^{AB} = & \frac{35}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_2^A(i\omega) \alpha_2^B(i\omega) d\omega + \\
 & + \frac{14}{\pi} \int_0^{\infty} [\alpha_1^A(i\omega) \alpha_3^B(i\omega) + \alpha_3^A(i\omega) \alpha_1^B(i\omega)] d\omega, \quad (3.50)
 \end{aligned}$$

где $\alpha_1(i\omega)$, $\alpha_2(i\omega)$ и $\alpha_3(i\omega)$ — дипольные, квадрупольные и октупольные поляризуемости соответственно, которые определяют по формулам (3.41) и (3.42).

Подчеркнем, что общая формула (3.40) и вытекающие из нее формулы (3.48)–(3.50) получены для основного состояния атомов, так как только в этом случае обе величины ω_{s0}^A и ω_{i0}^B положительны, как это и предполагалось в уравнении (3.39).

В случае взаимодействия заряженных атомов (ионов) помимо дисперсионной энергии не равные нулю вклады будут от индукционной энергии и энергии прямого электростатического взаимодействия, получаемой в первом порядке теории возмущений. Последняя для ионов с замкнутой электронной оболочкой, то есть находящихся в S-состоянии, определяется только кулоновским слагаемым в уравнении (3.27). Индукционная энергия выражается через поляризуемости, как и в случае взаимодействия нейтральных систем, однако первое ненулевое слагаемое в выражении для индукционной энергии становится пропорциональным R^{-4} (см. уравнение (2.58)). В результате с точностью до членов порядка R^{-6} получаем:

$$\begin{aligned}
 E_{int}^{AB} = & \frac{q_A q_B}{R} - \frac{1}{2R^4} [q_A^2 \alpha_1^B(0) + q_B^2 \alpha_2^A(0)] - \\
 & - \frac{1}{2R^6} [q_A^2 \alpha_2^B(0) + q_B^2 \alpha_2^A(0)] - \frac{C_6^{AB}}{R^6} + 0(R^{-8}). \quad (3.51)
 \end{aligned}$$

Выражение для статической дипольной поляризуемости задается уравнением (2.56). Квадрупольную статическую поляризуемость находим из общей формулы (3.41) с учетом связи сферических и декартовых компонент (2.25):

$$\alpha_2(0) = 2 \sum_n' \frac{|\langle n | Q_{zz} | 0 \rangle|^2}{E_n - E_0}. \quad (3.52)$$

3.1.3 Дисперсионные и индукционные взаимодействия молекулярных систем

В предыдущем разделе был рассмотрен частный случай взаимодействия атомов в сферически симметричных состояниях. При рассмотрении взаимодействия молекул или атомов в вырожденных электронных состояниях, помимо дисперсионной энергии, появляются также индукционная энергия и энергия прямого электростатического взаимодействия мультипольных моментов. Случай взаимодействия молекул был впервые изучен в работах [12–14].

Рассмотрим дисперсионную энергию во втором порядке теории возмущений. В случае молекул произведение матричных элементов (3.31) уже не сводится к произведению квадратов модулей (3.33), так как равенства $l_1 = l'_1$ и $l_2 = l'_2$ в общем случае не выполняются. Вместо выражений (3.35) и (3.36) получаем более общие формулы:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} \sum_{l'_1=1}^{\infty} \sum_{l'_2=1}^{\infty} \frac{D^{AB}(l_1, l_2; l'_1, l'_2)}{R^{l_1+l_2+l'_1+l'_2+2}}, \quad (3.53)$$

$$D^{AB}(l_1, l_2; l'_1, l'_2) = \sum_{m=-l_<}^{l_<} \sum_{m'=-l'_<}^{l'_<} F(l_1, l_2, m) F(l'_1, l'_2, m) \times \sum_{s,t} \frac{\langle 0_A | Q_{l_1}^m(A) | s_A \rangle \langle s_A | Q_{l'_1}^{m'}(A) | 0_A \rangle \langle 0_B | Q_{l_2}^{-m}(B) | t_B \rangle \langle t_B | Q_{l'_2}^{-m'}(B) | 0_B \rangle}{\omega_{s_0}^A + \omega_{t_0}^B}. \quad (3.54)$$

Первое слагаемое в разложении (3.53) пропорционально R^{-6} и отвечает $l_1 = l'_1 = l_2 = l'_2 = 1$. Следующее слагаемое, в отличие от случая взаимодействия атомов в S -состоянии, может быть пропорционально R^{-7} , что соответствует $l_1 = l'_1 = l_2 = 1$ и $l'_2 = 2$ или $l_2 = l'_2 = l_1 = 1$ и $l'_1 = 2$. Такая ситуация возникает, если произведение

$$\langle 0_B | Q_1^{-m}(B) | t_B \rangle \langle t_B | Q_2^{-m'}(B) | 0_B \rangle \quad (3.55)$$

не обращается в нуль. Поскольку мультиполи Q_1 и Q_2 имеют разные четности, в случае молекул, обладающих центром инверсии, один из множителей в (3.55) обязательно обращается в нуль. Следовательно, слагаемое $\sim R^{-7}$ появляется только в случае молекул, не имеющих центра инверсии.

Разложение (3.53) удобно записать в виде (3.44), просуммировав коэффициенты. Эту операцию проведем последовательно, обозначив $l_1 + l_2 + 1 = j$, $l'_1 + l'_2 + 1 = j'$ и выбрав в качестве индексов суммирования l_1 , j и l'_1 , j' . При фиксированном j (j') индекс l_1 (l'_1) принимает значения от 1 до $j-2$ ($j'-2$). Разложение (3.53) переходит в выражение:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{j=3}^{\infty} \sum_{j'=3}^{\infty} \frac{\Delta(j, j')}{R^{j+j'}} = - \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}, \quad (3.56)$$

$$\Delta(j, j') = \sum_{l_1=1}^{j-2} \sum_{l'_1=1}^{j'-2} D(l_1, j-l_1-1; l'_1, j'-l'_1-1), \quad (3.57)$$

где коэффициент C_n выражается через $\Delta(j, j')$ путем замены j и j' на j и $n = j + j'$:

$$C_n = \sum_{j=3}^{n-3} \Delta(j, n-j). \quad (3.58)$$

Согласно (3.58):

$$\begin{aligned} C_6 &= \Delta(3, 3), \quad C_7 = \Delta(3, 4) + \Delta(4, 3), \\ C_8 &= \Delta(3, 5) + \Delta(4, 4) + \Delta(5, 3). \end{aligned} \quad (3.59)$$

Выражения для индукционной энергии имеют аналогичную структуру и получаются из (3.54), если приравнять s_A либо t_B нулю.

Наиболее изучен случай взаимодействия атома в S-состоянии с линейной молекулой. Коэффициенты разложения (3.56) для дисперсионной и индукционной энергии анизотропны и могут быть представлены как сумма изотропной и анизотропной составляющих, последняя разлагается по полиномам Лежандра $P_l(\cos\theta)$. Детальный вид этих коэффициентов приведен в работе Пака [14]. В частности, первые дисперсионный и индукционный коэффициенты имеют вид:

$$C_6^{AM} = C_6^{AM}(0) + C_6^{AM}(2) P_2(\cos\theta), \quad (3.60)$$

где A обозначает атом, M — линейную молекулу, а θ — угол между осью молекулы и прямой, связывающей атом и центр масс молекулы. Изотропный и анизотропный дисперсионные коэффициенты равны соответственно:

$$C_6^{AM}(0) = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \bar{\alpha}_1^M(i\omega) d\omega, \quad (3.61)$$

$$C_6^{AM}(2) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{1,\parallel}^M(i\omega) - \alpha_{1,\perp}^M(i\omega) \right] d\omega, \quad (3.62)$$

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

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{1}{3} (\alpha_{1,\parallel} + 2\alpha_{1,\perp}). \quad (3.63)$$

Коэффициент C_7 содержит только анизотропные члены:

$$C_7^{AM} = C_7^{AM}(1) P_1(\cos\theta) + C_7^{AM}(3) P_3(\cos\theta), \quad (3.64)$$

$$C_7^{AM}(1) = \frac{18}{5\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{12,0}^M(i\omega) + \sqrt{3} \alpha_{12,1}^M(i\omega) \right] d\omega, \quad (3.65a)$$

$$C_7^{AM}(3) = \frac{12}{5\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{12,0}^M(i\omega) - \frac{2\sqrt{3}}{3} \alpha_{12,1}^M(i\omega) \right] d\omega, \quad (3.65b)$$

где $\alpha_{12,m}(\omega)$ — смешанная диполь-квадрупольная поляризуемость молекулы:

$$\alpha_{12,0}(\omega) = \sum_t' \frac{2\omega_{t0} \langle 0 | Q_1^0 | t \rangle \langle t | Q_2^0 | 0 \rangle}{\omega_{t0}^2 - \omega^2}, \quad (3.66a)$$

$$\alpha_{12,1}(\omega) = \sum_t' \frac{2\omega_{t0} \langle 0 | Q_1^1 | t \rangle \langle t | Q_2^{-1} | 0 \rangle}{\omega_{t0}^2 - \omega^2}. \quad (3.666)$$

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

$$C_8^{AM} = C_8^{AM}(0) + C_8^{AM}(2) P_2(\cos \theta) + C_8^{AM}(4) P_4(\cos \theta). \quad (3.67)$$

Формула для изотропной компоненты $C_8(0)$ имеет тот же вид, что и выражение для атомов (см. равенство (3.49)), только в нее входит средняя поляризуемость молекулы M . При этом средняя квадрупольная поляризуемость определяется равенством:

$$\bar{\alpha}_2 = \frac{1}{5}(\alpha_{20} + 2\alpha_{21} + 2\alpha_{22}). \quad (3.68)$$

В обозначении поляризуемости α_{lm} символ l характеризует мультиплетность, а m — величину проекции углового момента l на молекулярную ось. Для анизотропных компонент получаем:

$$\begin{aligned} C_8^{AM}(2) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \alpha_2^A(i\omega) \left[\alpha_{1,\parallel}^M(i\omega) - \alpha_{1,\perp}^M(i\omega) \right] d\omega + \\ &+ \frac{12}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{20}^M(i\omega) + \alpha_{21}^M(i\omega) - 2\alpha_{22}^M(i\omega) \right] d\omega + \\ &+ \frac{36}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{13,0}^M(i\omega) + \sqrt{\frac{8}{3}} \alpha_{13,1}^M(i\omega) \right] d\omega \end{aligned} \quad (3.69)$$

и

$$\begin{aligned} C_8^{AM}(4) &= \frac{20}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{13,0}^M(i\omega) - \sqrt{\frac{3}{2}} \alpha_{13,1}^M(i\omega) \right] d\omega + \\ &+ \frac{9}{7\pi} \int_0^\infty \alpha_1^A(i\omega) \left[\alpha_{20}^M(i\omega) - \frac{4}{3} \alpha_{21}^M(i\omega) + \frac{1}{3} \alpha_{22}^M(i\omega) \right] d\omega, \end{aligned} \quad (3.70)$$

где $\alpha_{13,m}$ — смешанная диполь-октупольная поляризуемость, определяемая по формулам, аналогичным (3.66), заменой Q_2^m на Q_3^m .

Индукционные коэффициенты определяются по следующей формуле (значок “тильда” введен для отличия их от аналогичных коэффициентов в выражениях для дисперсионной энергии):

$$\tilde{C}_6^{AM} = (d_0^M)^2 \alpha_1^A(0) [1 + P_2(\cos \theta)], \quad (3.71)$$

$$\tilde{C}_7^{AB} = \frac{6}{5} d_0^M Q_0^M \alpha_1^A(0) [3P_1(\cos \theta) + 2P_3(\cos \theta)], \quad (3.72)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{C}_8^{AB} = & \frac{5}{2} (d_0^M)^2 \alpha_2^A(0) + \frac{3}{2} (Q_0^M)^2 \alpha_1^A(0) + \\
& + \left[\frac{36}{7} d_0^M \Omega_0^M \alpha_1^A(0) + \frac{12}{7} (Q_0^M)^2 \alpha_1^A(0) + 2 (d_0^M)^2 \alpha_2^A(0) \right] P_2(\cos \theta) + \\
& + \left[\frac{20}{7} d_0^M \Omega_0^M \alpha_1^A(0) + \frac{9}{7} (Q_0^M)^2 \alpha_1^A(0) \right] P_4(\cos \theta), \quad (3.73)
\end{aligned}$$

где $\alpha_l(0)$ — статическая мультипольная поляризуемость, определяемая выражением (3.41) при $\omega = 0$, а

$$d_0 = \langle 0 | Q_1^0 | 0 \rangle, \quad Q_0 = \langle 0 | Q_2^0 | 0 \rangle \quad \text{и} \quad \Omega_0 = \langle 0 | Q_3^0 | 0 \rangle \quad (3.74)$$

суть средние значения дипольного, квадрупольного и октупольного моментов.

В заключение этого раздела обсудим вычисление дисперсионной энергии для двух молекул с тетраэдрической симметрией, например — двух молекул метана CH_4 . Обозначим через $\theta_x(M_1)$, $\theta_y(M_1)$ и $\theta_z(M_1)$ углы между осями координат молекулы M_1 и линией, соединяющей атомы углерода С. Первые слагаемые в мультипольном разложении дисперсионной энергии равны [15]:

$$\begin{aligned}
E_{disp}(\text{CH}_4\text{-CH}_4) = & -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_7}{R^7} [\cos \theta_x(M_1) \cos \theta_y(M_1) \cos \theta_z(M_1) + \\
& + \cos \theta_x(M_2) \cos \theta_y(M_2) \cos \theta_z(M_2)] + \dots \quad (3.75)
\end{aligned}$$

Вариационный расчет приводит к следующим значениям дисперсионных коэффициентов [15]:

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

Выражения для дисперсионной энергии взаимодействия различных типов молекул приведены также в работах [16, 17]. Методы вычисления дисперсионных коэффициентов описаны в книге автора [18, гл. 2].

3.1.4 Сходимость мультипольного разложения

3.1.4.1 Ряды теории возмущений и мультипольное разложение

В разд. 3.1.1 был дан подробный вывод формул для мультипольного разложения оператора межмолекулярного взаимодействия $V(R)$. Затем это разложение было подставлено в выражение для вычисления поправки к энергии по теории возмущений во втором порядке, что позволило получить расчетные формулы (3.35) и (3.36) для атомов в S-состояниях и формулы (3.53) и (3.54) в общем случае. В данном разделе мы рассмотрим более детально условия применимости как мультипольного разложения, так и теории возмущений в целом.

Таблица 3.1. Оценки первых членов ряда теории возмущений для энергии взаимодействия в основном состоянии системы Н–Н (энергия в см⁻¹) [22]

R, a_0	4	6	8	10	12
$E_{pol}^{(2)}$	560,0	-53,667	-8,028	-1,809	-0,557
$E_{pol}^{(3)}$	-109,854	1,396	0,298	0,025	0,0024
${}^a\Delta(2)$		6,5%	1,8%	1,1%	—
${}^a\Delta(3)$	—	8,5%	1,8%	0,27%	—

${}^a\Delta(n)$ определены по уравнению (3.78).

На расстояниях $R \gtrsim (10-15)a_0$ потенциал межмолекулярного взаимодействия $V(R)$ с хорошей точностью может рассматриваться как возмущение¹⁾ по отношению к сумме гамильтонианов изолированных молекул $H_A + H_B = H_0$:

$$H = H_0 + V(R). \quad (3.76)$$

При этих расстояниях обменные эффекты пренебрежимо малы и для расчета энергии взаимодействия может быть применена теория возмущений Рэля–Шрёдингера. Энергия взаимодействия представляется в виде ряда по различным порядкам теории возмущений:

$$E_{Coul}(R) = E_{el}^{(1)}(R) + \sum_{k=2}^{\infty} E_{pol}^{(k)}(R), \quad (3.77)$$

члены которого определяются стандартными формулами квантовой механики (см. разд. ПЗ.3.1). Подчеркнем, что в выражении (3.77) обмен электронов не учитывается, то есть энергия (3.77) является чисто кулоновской, что и отражено индексом *Coul*. Смысл остальных нижних индексов был разъяснен в гл. 2.

Сходимость рядов теории возмущений (3.77) может быть строго исследована только для простых систем, таких как H_2^+ [19–21] и H_2 [22, 23]. Табл. 3.1 и 3.2 составлены на основе расчетов Колоса для основного ${}^1\sum_g^+$ и возбужденного $B {}^1\sum_u^+$ состояний системы Н–Н [22, 23], где $\Delta(n)$ определяется следующим образом:

$$\Delta(n) = \frac{1}{E_{Coul}} \left\{ E_{Coul} - \left[E_{el}^{(1)} + \sum_{k=2}^n E_{pol}^{(k)} \right] \right\} \cdot 100\%. \quad (3.78)$$

Кулоновская энергия E_{Coul} была рассчитана вариационным методом. Как следует из табл. 3.1, при $R \geq 8a_0$ два первых члена ряда теории возмущений хорошо аппроксимируют кулоновскую энергию. При $R = 10a_0$ учет только

¹⁾ Для больших молекул область применимости теории возмущений сдвигается в сторону больших расстояний. Вычислительные методы оценки энергии взаимодействия таких молекул рассмотрены в гл. 2 книги [18], а также в разд. 3.1.5.

Таблица 3.2. Вклады в полную энергию взаимодействия двух атомов водорода для состояния $B^1 \sum_u^+$ (энергия в см^{-1}) [23].

R, a_0	12		15		18	
E_{int}^{tot}	-927,2	100%	-117,3	100%	-45,2	100%
E_{Coul}	-210,5	22,7%	-81,2	69,2%	-44,0	97,3%
E_{ex}	-716,7	77,3%	-36,1	30,8%	-1,2	2,7%
$E_{el}^{(1)}$	-155,4	16,8%	-73,4	62,5%	-41,9	92,7%
$E_{pol}^{(2)}$	-44,8	4,8%	-7,4	6,3%	-1,9	4,2%
$\sum_{i=3}^{\infty} E_{pol}^{(i)}$	-10,3	1,1%	-0,4	0,3%	-0,2	0,4%
$\Delta(2)^a$		4,8%		0,58%		0,41%

^a $\Delta(2)$ определено уравнением (3.78).

поправок второго порядка теории возмущений позволяет найти почти 99% от вариационной кулоновской энергии.

Результаты численного исследования для возбужденного состояния $B^1 \sum_u^+$ приведены в табл. 3.2 для трех расстояний [23]. Здесь прежде всего обращает на себя внимание большая величина обменной энергии даже на расстоянии $15 a_0$. Это объясняется большим радиусом электронных оболочек в возбужденных состояниях. Вклад высших по отношению ко второму приближений теории возмущений достаточно мал и быстро убывает с расстоянием.

Мультипольное разложение хорошо применимо на больших расстояниях. Каждый член ряда теории возмущений (3.77) разлагается в ряд по обратным степеням межмолекулярного расстояния, что в результате приводит к ряду:

$$E_{Coul.as}(R) = - \sum_{n=k}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}, \quad (3.79)$$

где k определяется первым не равным нулю мультипольным моментом каждой из взаимодействующих молекул (см. табл. 2.3).

Выражение для мультипольного разложения оператора $1/r_{12}$ (3.11) было получено при условии $R > (r_1 + r_2)$ (см. рис. 3.1). В общем случае биполярное разложение оператора кулоновского взаимодействия двух электронов записывается через присоединенные полиномы Лежандра [4, 24]:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \sum_{m=-1_{<}}^{1_{<}} B_{l_1 l_2}^{[m]}(r_{1a}, r_{2b}, R) P_{l_1}^m(\cos \theta_{1a}) P_{l_2}^m(\cos \theta_{2b}) e^{-m(\varphi_{1a} - \varphi_{2b})} \quad (3.80)$$

где $l_{<}$ обозначает наименьшее из l_1 и l_2 . Выражения для коэффициентов $B_{l_1 l_2}^{[m]}$ различны в четырех возможных областях изменения переменных, отвечающих различным случаям перекрытия электронных оболочек (рис. 3.2):

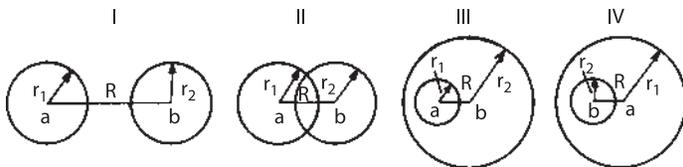


Рис. 3.2. Четыре возможных случая перекрывания электронных оболочек в системе двух взаимодействующих сферических распределений.

$$B_{l_1 l_2}^{[m]I} = \frac{(-1)^{l_2+|m|} (l_1 + l_2)! r_{1a}^{l_1} r_{2b}^{l_2}}{(l_1 + |m|)! (l_2 + |m|)! R^{l_1+l_2+1}}, \quad (3.81a)$$

$$B_{l_1 l_2}^{[m]II} = \frac{1}{D_{l_1 l_2}^{[m]}} \sum_{s,t=0}^{2(l_1+l_2+1)} A_{l_1 l_2, st}^{[m]} r_{2a}^{s-l_1-1} r_{2b}^{t-l_2-1} R^{l_1+l_2-s-t+1}, \quad (3.81б)$$

$$B_{l_1 l_2}^{[m]III} = \begin{cases} \frac{(-1)^{l_1+l_2} (l_2 - |m|)!}{(l_1 + |m|)! (l_2 - l_1)!} \frac{r_{1a}^{l_1}}{r_{2b}^{l_2+1}} R^{l_2-l_1}, & l_2 \geq l_1, \\ 0, & l_2 < l_1, \end{cases} \quad (3.81в)$$

$$B_{l_1 l_2}^{[m]IV} = \begin{cases} \frac{(l_1 - |m|)!}{(l_2 + |m|)! (l_1 - l_2)!} \frac{r_{2b}^{l_2}}{r_{1a}^{l_1+1}} R^{l_1-l_2}, & l_1 \geq l_2, \\ 0, & l_1 < l_2. \end{cases} \quad (3.81г)$$

Значения $D_{l_1 l_2}^{[m]}$ и $A_{l_1 l_2, st}^{[m]}$ табулированы для $l_1, l_2 = 0, 1, 2, 3$, а для $B_{l_1 l_2}^{[m]II}$ получена замкнутая формула [25]. В области I разложение (3.11) совпадает с выражением (3.80).

Мультипольное разложение (3.79) отвечает подстановке в матричные элементы энергии взаимодействия разложения (3.80) с коэффициентами $B_{l_1 l_2}^{[m]I}$ в форме (3.81a) и, следовательно, отвечает пренебрежению перекрыванием электронных оболочек взаимодействующих молекул. Это означает пренебрежение экспоненциально убывающими вкладами.

Суммирование разложений по R^{-1} для каждого порядка теории возмущений приводит к разложению (3.79). Если при этом ограничиться только вторым порядком теории возмущений, то существует вероятность, что оставшиеся члены будут того же порядка, что и члены, не учитываемые в следующих порядках теории возмущений. Так, для H_2^+ мультипольное разложение имеет следующий вид [26]:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)}(R) &= -\frac{9}{2R^4} - \frac{15}{R^6} - \frac{525}{4R^8} - \frac{2835}{4R^{10}} - 0(R^{-12}), \\
 E^{(3)}(R) &= -\frac{213}{2R^7} - \frac{1773}{R^9} - 0(R^{-11}), \\
 E^{(4)}(R) &= -\frac{3555}{32R^8} - \frac{80379}{8R^{10}} - 0(R^{-12}).
 \end{aligned} \tag{3.82}$$

Как следует из уравнений (3.82), учитывать во втором порядке вклады до R^{-10} включительно имеет смысл только в том случае, если для энергии взаимодействия вводятся поправки третьего и четвертого порядков. Такая ситуация имеет место для $\text{H}-\text{H}^+$. В случае нейтральных систем во втором порядке можно учитывать большее число членов. Так, для системы $\text{H}-\text{H}$ имеем [27, 28]:

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} &= -\frac{6,49}{R^6} - \frac{1,24 \cdot 10^2}{R^8} - \frac{3,28 \cdot 10^3}{R^{10}} - \frac{1,21 \cdot 10^2}{R^{12}} - 0(R^{-14}), \\
 E^{(3)} &= \frac{3,47 \cdot 10^3}{R^{11}} + \frac{2,91 \cdot 10^5}{R^{13}}, + 0(R^{-15}), \\
 E^{(4)} &= -\frac{1,24 \cdot 10^2}{R^{12}} - 0(R^{-14}).
 \end{aligned} \tag{3.83}$$

Члены вплоть до R^{-10} могут быть сохранены, если используется только второй порядок теории возмущений.

Следует, однако, отметить, что стремление к сохранению большого числа членов в разложении по R^{-1} может приводить не к улучшению, а к ухудшению результатов, так как мультипольные ряды относятся к классу асимптотически расходящихся рядов. Строгое доказательство этого факта было дано Альрихсом [29]. Доказательство расходимости мультипольного разложения для простейших систем приведено в работах [30–32]. Остановимся на этих вопросах более подробно.

3.1.4.2 Исследование сходимости мультипольного разложения

Впервые вопрос о сходимости мультипольного разложения был рассмотрен Бруксом [30] на примере модельной системы из двух трехмерных гармонических осцилляторов. В этом случае интегралы, появляющиеся во втором порядке теории возмущений при подстановке мультипольного разложения для оператора взаимодействия, могут быть вычислены точно. Брукс получил следующее разложение:

$$E_{disp.as}^{(2)} = \frac{1}{\omega R^2} \sum_{L=2}^{\infty} \frac{(2L)! (2^L - 2)}{2^L L! L} \frac{1}{(\omega\alpha)^L} \frac{1}{R^{2L}}, \tag{3.84}$$

где ω — частота осциллятора, а α — поляризуемость. Для конечных R общий член ряда (3.84) не стремится к нулю с увеличением L . Применим признак

сходимости Даламбера и найдем предел отношения $(n + 1)$ -го члена ряда к n -ому:

$$\frac{c_{n+1}}{c_n} = \frac{(2n + 1)(2n + 2)}{2(n + 1)R^2} \underset{n \gg 1}{\approx} \frac{2n}{R^2}.$$

При конечных R всегда можно будет найти тот член ряда, начиная с которого $2n > R^2$. Следовательно, рассмотренный ряд расходится при любом конечном R . Поскольку волновая функция гармонического осциллятора убывает с расстоянием как $\exp(-\beta r^2)$, то есть отвечает более быстрому закону убывания, чем это имеет место для молекулярных волновых функций, убывающих как $\exp(-\beta r)$, то следует ожидать расходимости мультипольного разложения и в случае реальных молекул.

Из вида ряда (3.84) следует, что при больших R первые члены ряда убывают, причем убывание это тем более быстрое, чем больше R . Однако при любом фиксированном R всегда найдется n , начиная с которого члены ряда будут возрастать. Приближение, даваемое первыми членами ряда, тем лучше, чем больше R . Такие ряды относятся к классу *асимптотических* (Пуанкаре), иногда их называют *полусходящимися* (Стилтьес) [33]. Определение асимптотических рядов приведено в разд. ПЗ.3.5 (см. уравнения (ПЗ. 160) и (ПЗ. 161)).

В цитированной выше работе Брукса [30] был намечен ход общего доказательства асимптотичности мультипольного ряда. Однако это доказательство нельзя признать корректным, так как автор пренебрег разницей между собственными функциями точного гамильтониана и собственными функциями гамильтониана, в котором оператор взаимодействия заменен конечным мультипольным разложением, и, в частности, не учел антисимметричности точной волновой функции. В последующих работах доказательство расходимости мультипольного ряда для конкретных систем отождествлялось с доказательством его асимптотичности. Обоснование для подобного вывода заключается в том, что, поскольку для всех рассмотренных систем энергия взаимодействия при больших R с хорошей точностью аппроксимируется первыми членами ряда, расходимость ряда указывает на его принадлежность к классу полусходящихся, или асимптотических, рядов. Как уже упомянуто, строгое доказательство асимптотичности мультипольного ряда для произвольной нерелятивистской системы дано Альрихсом [29]. Мы не будем здесь приводить ход общего доказательства, отсылая читателя к цитированной работе [29], а остановимся на двух хорошо изученных простых системах H_2^+ и H_2 .

Вопрос сходимости мультипольного разложения для системы атом водорода – протон был подробно исследован в работах Далгарно с сотр. [26, 31, 34]. В этом случае удается получить точные аналитические выражения для коэффициентов мультипольного ряда. Согласно работе [31]:

$$E_{pol.as}^{(2)} \left(\text{H}_2^+, \sum_g \right) = -2 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(2l + 2)! (l + 2)}{l(l + 1)} \frac{1}{(2R)^{2l+2}}. \quad (3.85)$$

Нетрудно убедиться, воспользовавшись, например, признаком сходимости Даламбера, что ряд (3.85) расходится при любом конечном R .

Хотя для каждого фиксированного R асимптотический ряд расходится, существует оптимальное n , при котором представление функции рядом является наилучшим. На практике при суммировании мультипольного ряда его обрывают на члене, после которого начинается возрастание, далее берется сумма всех членов до наименьшего и к ней добавляется половина наименьшего члена [26]. Запись энергии в виде ряда по степеням R^{-1} означает, как отмечено выше, пренебрежение экспоненциально убывающими членами.

Для систем, более сложных, чем H_2^+ , получить аналитический вид мультипольного разложения не удастся. Для молекулы H_2 Юнг [32], построив мажорирующий ряд, доказал расходимость мультипольного разложения во втором порядке теории возмущений. Поскольку доказательство Юнга представляет интерес с методической стороны как пример применения вариационного принципа Хиллерааса (см. разд. ПЗ.3.4), воспроизведем здесь его основные моменты.

Рассмотрим систему из двух атомов водорода, находящихся в основном состоянии. Волновая функция нулевого приближения тогда запишется как:

$$\Psi^{(0)} = \Psi_a^{1s}(r_{1a}) \Psi_b^{1s}(r_{2b}). \quad (3.86)$$

Общее выражение для дисперсионной энергии (3.35) можно переписать следующим образом:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{l_1=1}^{\infty} \sum_{l_2=1}^{\infty} \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} E_{l_1 l_2}^{(2)} R^{-2(l_1+l_2+1)}, \quad (3.87)$$

где $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ означает двойную сумму в уравнении (3.36), которую, воспользовавшись уравнением (ПЗ.103), можно представить в виде:

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} = \left\langle \Psi^{(0)} \left| Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B) \right| \Psi_{l_1 l_2 0}^{(1)} \right\rangle. \quad (3.88)$$

Для упрощения записи последующих выражений введем обозначение:

$$\theta_{l_1 l_2}^m = Q_{l_1}^m(A) Q_{l_2}^{-m}(B). \quad (3.89)$$

Оценка $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ сверху может быть получена при помощи вариационного принципа Хиллерааса (см. (ПЗ.146) и (ПЗ.147)):

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} \leq \tilde{E}_{l_1 l_2}^{(2)}, \quad (3.90)$$

где

$$\tilde{E}_{l_1 l_2}^{(2)} = \left\langle \tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} \left| H_0 - E^{(0)} \right| \tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} \right\rangle + 2 \left\langle \Psi^{(0)} \left| \theta_{l_1 l_2}^0 \right| \tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} \right\rangle. \quad (3.91)$$

Согласно Кирквуду [35], функцию $\tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)}$ можно выбрать следующим образом (см. уравнение (ПЗ.153)):

$$\tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)} = c\chi, \quad (3.92)$$

$$\chi = \frac{\theta_{l_1 l_2}^0 \Psi^{(0)}}{\langle \theta_{l_1 l_2}^0 \Psi^{(0)} | \theta_{l_1 l_2}^0 \Psi^{(0)} \rangle^{1/2}}, \quad (3.93)$$

так что функция χ нормирована. Коэффициент c можно определить из условия минимума $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ [36]. В итоге получаем:

$$c = \frac{\langle \chi | \theta_{l_1 l_2}^0 | \Psi^{(0)} \rangle}{\langle \chi | H^{(0)} | \chi \rangle - E^{(0)}}. \quad (3.94)$$

Подстановка выражений (3.92)–(3.94) в уравнение (3.91) приводит к равенству:

$$\tilde{E}_{l_1 l_2}^{(2)} = - \frac{\langle \chi | \theta_{l_1 l_2}^0 | \Psi^{(0)} \rangle^2}{\langle \chi | H^{(0)} | \chi \rangle - E^{(0)}}. \quad (3.95)$$

Вычисление входящих в (3.95) интегралов позволяет получить в явном виде общий член ряда, мажорирующего ряд (3.87):

$$\begin{aligned} \frac{(2l_1 + 2l_2)!}{(2l_1)! (2l_2)!} E_{l_1 l_2}^{(2)} R^{-2(l_1+l_2+1)} &\leq - \frac{(2l_1 + 2l_2)! (2l_1 + 2) (2l_2 + 2)}{\left[\frac{l_1}{l_1 + 1} + \frac{l_2}{l_2 + 1} \right] R^{2(l_1+l_2+1)}} < \\ &< -2 \frac{2l_1 + 2l_2}{2l_1} \frac{(l_1 + 1) (2l_1)!}{(2R)^{2l_1+1}} \frac{(l_2 + 1) (2l_2)!}{(2R)^{2l_2+1}}. \end{aligned}$$

Верхняя граница (отрицательная) может быть сколь угодно велика по абсолютному значению при достаточно больших R . В результате n -ый член разложения не стремится к нулю при $n \rightarrow \infty$. Ряд (3.87) расходится при всех конечных R .

Тем не менее на достаточно больших расстояниях R мультипольное разложение удовлетворительно описывает поведение энергии взаимодействия. Первые члены разложения достаточно быстро убывают и дают хорошую аппроксимацию поляризационной энергии, что следует из данных табл. 3.3, в которой ошибка мультипольного разложения поляризационной энергии¹⁾ во втором порядке теории возмущений определяется следующим образом:

$$\alpha^{(2)} = \frac{E_{pol}^{(2)} - E_{pol.as}^{(2)}}{E_{pol}^{(2)}} 100\%. \quad (3.96a)$$

Для возбужденных состояний в связи с большим размером распределения электронной плотности сходимость мультипольной суммы к точному значению энергии хуже, чем для основного состояния. Расчет Колоса [23] энергии взаимодействия системы Н–Н в состоянии $B^1 \sum_u^+$, диссоциирующей на атомы

¹⁾ Величину ошибки, вносимой мультипольным разложением, в некоторых работах называют *энергией проникновения* (penetration energy): $E_{pen}^{(2)} = E_{pol}^{(2)} - E_{pol.as}^{(2)}$.

Таблица 3.3. Оценка вкладов в мультипольное разложение поляризационной энергии для основного состояния Н–Н (энергия в см^{-1}) [22], $\alpha^{(2)}$ определена уравнением (3.96а).

R	$E_{pol}^{(2)}$	$E_{pol.as}^{(2)}$	$\alpha^{(2)}$
6	–53,67	–52,8	1,62%
8	–8,028	–8,28	3,13%
10	–1,809	–1,83	1,16%
12	–0,557	–0,557	0

Таблица 3.4. Оценки вкладов в мультипольное разложение энергии взаимодействия для возбужденного состояния $B^1\Sigma_u^+$ молекулы Н–Н (энергия в см^{-1}) [23], $\alpha^{(1)}$ и $\alpha^{(2)}$ определены уравнением (3.96).

R, a_0	$E_{el}^{(1)}$	$E_{el.as}^{(1)}$	$\alpha^{(1)}$	$E_{pol}^{(2)}$	$E_{pol.as}^{(2)}$	$\alpha^{(2)}$
12	–155,41	–140,96	9,36%	–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%

водорода в $1s$ - и $2p$ -состояниях, показал, что вплоть до $R \sim 20a_0$ мультипольное разложение плохо аппроксимирует E_{pol} , в то же время аппроксимация электростатической энергии $E_{el}^{(1)}$ в первом порядке

$$\alpha^{(1)} = \frac{E_{el}^{(1)} - E_{el.as}^{(1)}}{E_{el}^{(1)}} \cdot 100\% \quad (3.96б)$$

дает вполне удовлетворительный результат (см. табл. 3.4). Следует заметить, что молекула H_2 представляет собой особый случай, так как при переходе от основного к возбужденному состоянию поляризуемость молекулы H_2 меняется во много раз. В случае других многоэлектронных молекул переход от основного к возбужденному состоянию не столь разительно влияет на величину поляризуемости и следует ожидать, что качество мультипольной аппроксимации будет более удовлетворительным.

3.1.5 Устранение расходимости мультипольного разложения

Как отмечалось в разд. 3.1.4, выражения (3.4), (3.5) и (3.11), полученные для мультипольного разложения, а также общая формула (3.26) применимы только тогда, когда эффективный размер взаимодействующих систем меньше, чем расстояние между системами R . Это означает, что перекрыванием электронных оболочек можно пренебречь. С другой стороны, для больших несферических систем, у которых размеры в одном направлении существенно больше,

чем в другом (например, полимеры), условие $R > (r_i + r_j)$ может нарушаться даже в отсутствие перекрывания, поскольку r_i и r_j принимают большие значения. Мы обсудим этот случай в конце данного раздела.

Для атомов и малых молекул все возможные случаи перекрывания их электронных оболочек представлены на рис. 3.2. Мультипольное разложение (3.11) справедливо только в области I и расходится во всех областях пространства. Представляется естественным, что использование в каждой из четырех областей, показанных на рис. 3.2, своего биполярного разложения должно давать ряды, сходящиеся по l_1 и l_2 .

Первой работой в этом направлении стала работа Кьюсакса [37], в которой была вычислена величина $E_{pol}^{(2)}$ для иона H_2^+ (в этом случае $E_{pol}^{(2)}$ сводится к индукционной энергии). Рассматриваемая система имеет только один электрон, поэтому разлагается в ряд только оператор r_{b1}^{-1} . Разложение (3.2) справедливо лишь в области $r_1 < R$. Кьюсакс использовал для каждой области соответствующее разложение:

$$\frac{1}{r_{1b}} = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r^l}{R^{l+1}} P_l(\cos \theta), & r < R, \\ \sum_{l=0}^{\infty} \frac{R^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta), & r > R. \end{cases} \quad (3.97)$$

Для $E_{pol}^{(2)}$ выражение через поправку первого порядка к волновой функции $\Psi^{(1)}$ представлено в приложении 3 (уравнение (ПЗ.103)). Функция $\Psi^{(1)}$ была найдена из уравнения (ПЗ.149). Подстановка разложения (3.97) оператора возмущения V позволило Кьюсаксу представить $E_{ind}^{(2)}$ в виде сходящегося разложения. Им были получены явные выражения для дипольной и квадрупольной составляющих индукционной энергии. При $R \rightarrow \infty$ они переходят в выражения для мультипольных составляющих, полученные Далгарно с сотр. [31, 34].

Общий подход был развит Криком и Митом [38] (см. также [39]). Авторы также исходили из выражения для $E^{(2)}$ (см. (ПЗ.103)), где $\Psi^{(1)}$ удовлетворяет уравнению (ПЗ.149). Входящие в оператор возмущения операторы r_{ia}^{-1} и r_{jb}^{-1} разлагаются в ряд (3.97), а оператор r_{ij}^{-1} разлагается в ряд (3.80) с коэффициентами, определяемыми в каждой области в соответствии с уравнением (3.81). В этом случае оператор возмущения может быть представлен как сумма компонент с определенными значениями l_1 и l_2 :

$$V = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} V_{l_1 l_2}, \quad (3.98)$$

где $V_{l_1 l_2}$, — сумма соответствующих членов разложений (3.80), (3.81) и (3.97) по m и по всем взаимодействующим электронам, нумеруемым индексами i и j .

Поскольку V разлагается в ряд по произведениям множителей, каждый из которых характеризуется определенной симметрией относительно вращений и определенным значением углового момента, то функция $\Psi^{(1)}$, которая

находится из уравнения (ПЗ.139), также может быть представлена в виде соответствующего разложения:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \Psi_{l_1 l_2}^{(1)}. \quad (3.99)$$

Уравнение (ПЗ.149), таким образом, распадается на уравнения для каждой $\Psi_{l_1 l_2}^{(1)}$:

$$\left(H_0 - E^{(0)} \right) \Psi_{l_1 l_2}^{(1)} + \left(V_{l_1 l_2} - E^{(1)} \delta_{l_1 0} \delta_{l_2 0} \right) \Psi^{(0)} = 0. \quad (3.100)$$

Если состояния взаимодействующих молекул сферически симметричны, правила отбора приводят к равенству:

$$E^{(1)} = \left\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \right\rangle = \left\langle \Psi^{(0)} | V_{00} | \Psi^{(0)} \right\rangle. \quad (3.101)$$

Подстановка разложения (3.98) и (3.99) в выражение для энергии второго порядка (ПЗ.103) дает, учитывая правила отбора по угловому моменту:

$$E^{(2)} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} E_{l_1 l_2}^{(2)}, \quad (3.102)$$

$$E_{l_1 l_2}^{(2)} = \left\langle \Psi^{(0)} | V | \Psi_{l_1 l_2}^{(1)} \right\rangle = \left\langle \Psi^{(0)} | V_{l_1 l_2} | \Psi_{l_1 l_2}^{(1)} \right\rangle. \quad (3.103)$$

Однако для большинства взаимодействий решение уравнения (3.100) затруднительно, поэтому привлекают различные вариационные принципы, в частности вариационный принцип Хиллерааса (см. уравнения (3.90) и (3.91)). Вариационная функция $\tilde{\Psi}_{l_1 l_2}^{(1)}$ предполагается ортогональной $\Psi^{(0)}$ и рассчитывается из условия минимума энергии. Подобная процедура, но с более сложными выражениями, применяется и для высших приближений теории возмущений.

Свой метод Крик и Мит [38] назвали методом “неразложенных” энергий, а слагаемые в уравнении (3.102) — индивидуальными “неразложенными” энергиями. Это означает, что при разложении не используются степени R^{-n} , хотя в действительности энергии раскладываются в ряд, но по парциальным компонентам $E_{l_1 l_2}^{(2)}$. Парциальные энергии $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ включают в себя экспоненциально затухающие вклады и совпадают с мультипольными компонентами только при $R \rightarrow \infty$. Следовательно, проблемы сходимости ряда (3.102) не возникает.

В случае сферически симметричных состояний нейтральных атомов парциальные энергии стремятся к соответствующим дисперсионным энергиям при больших значениях R . Например, для системы Н–Н получаем [38]:

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} E_{1,1}^{(2)} &= C_6^{(2)} R^{-6}, \\ \lim_{R \rightarrow \infty} 2E_{1,2}^{(2)} &= C_8^{(2)} R^{-8}, \\ \lim_{R \rightarrow \infty} \left(2E_{1,3}^{(2)} + E_{2,2}^{(2)} \right) &= C_{10}^{(2)} R^{-10}. \end{aligned} \quad (3.104)$$

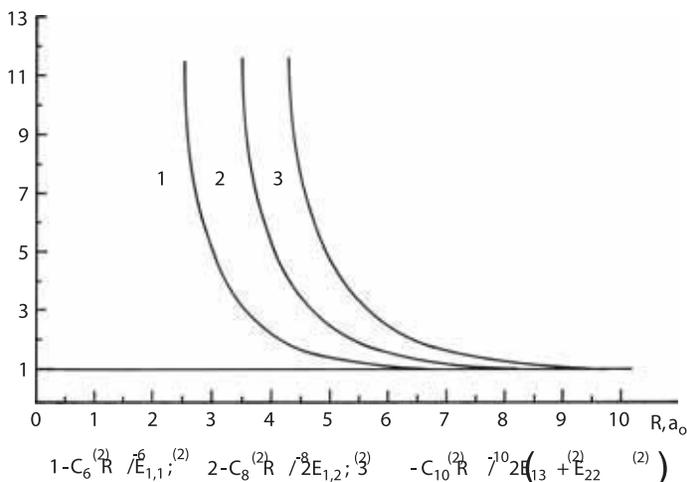


Рис. 3.3. Зависимость от расстояния отношений мультипольных составляющих дисперсионной энергии к соответствующим парциальным энергиям для Н–Н [38]: 1 – $C_6^{(2)} R^{-6} / E_{1,1}^{(2)}$; 2 – $C_8^{(2)} R^{-8} / 2E_{1,2}^{(2)}$; 3 – $C_{10}^{(2)} R^{-10} / (2E_{1,3}^{(2)} + E_{2,2}^{(2)})$.

Сравнение поведения парциальных энергий $E_{l_1 l_2}^{(2)}$ с мультипольными составляющими дисперсионной энергии указывает на те значения R , при которых мультипольное разложение перестает быть корректным (см. рис. 3.3).

Дальнейшее развитие метода “неразложенных” энергий представлено в работах [40–44], где также рассмотрены случаи взаимодействия молекула–молекула, зависящие не только от расстояния R , но и от взаимной ориентации молекул.

Запишем разложение по парциальным волнам (3.102) для дисперсионной энергии во втором порядке теории возмущений для двух взаимодействующих нейтральных систем:

$$E_{disp}^{(2)}(R) = \sum_{l_1=1} \sum_{l_2=1} E_{l_1 l_2}^{(2)}(R). \quad (3.105)$$

Предельное значение для больших расстояний индивидуальных неразложенных энергий в уравнении (3.105) может быть выражено через неразложенные дисперсионные коэффициенты $C_{l_1 l_2}$:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{l_1 l_2}^{(2)}(R) = -\frac{C_{l_1 l_2}}{R^{2(l_1 + l_2 + 1)}}. \quad (3.106)$$

Они связаны с широко используемыми дисперсионными коэффициентами C_n простым суммированием:

$$C_n = \sum'_{l_1, l_2} C_{l_1 l_2}, \quad (3.107)$$

где штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется по индексам, удовлетворяющим следующему условию:

$$2(l_1 + l_2 + 1) = n. \quad (3.108)$$

Например, для $n = 10$ в сумме (3.107) будут присутствовать только два слагаемых, отвечающих диполь-октупольным и квадруполь-квадрупольным взаимодействиям (см. уравнение (3.104)).

Для конечных R отклонение индивидуальных неразложенных дисперсионных энергий от их асимптотического предела (3.106) может быть описано так называемой *демпфирующей функцией*. Она определяется как множитель в выражении для $E_{l_1 l_2}^{(2)}(R)$:

$$E_{l_1 l_2}^{(2)}(R) = \frac{C_{l_1 l_2} D_{l_1 l_2}(R)}{R^{2(l_1 + l_2 + 1)}}. \quad (3.109)$$

При конечных расстояниях дисперсионная энергия (3.105) с $E_{l_1 l_2}^{(2)}$, определяемая по формуле (3.109), может быть переписана в эквивалентном, но более часто встречаемом виде:

$$E_{disp}^{(2)}(R) = \sum_{n=6} \frac{C_n D_n(R)}{R^n}. \quad (3.110)$$

Такой вид $E_{disp}^{(2)}$ с демпфирующей функцией $D_n(R)$ часто используется в полумпирических [45, 46] и неэмпирических [47, 48] модельных потенциалах (см. гл. 5). На достаточно больших расстояниях R эта функция стремится к единице, и дисперсионная энергия может быть строго представлена мультипольным разложением.

Явное выражение для $D_n(R)$ может быть получено при сравнении выражений (3.105) и (3.109) с использованием (3.110):

$$D_n(R) = \sum_{l_1, l_2} ' \frac{C_{l_1 l_2} D_{l_1 l_2}(R)}{C_n}, \quad (3.111)$$

где l_1 и l_2 при суммировании принимают только значения, удовлетворяющие условию (3.108).

В приближении неразложенных энергий существует проблема вычисления поправки первого порядка к волновой функции $\Psi^{(1)}$, которая может быть найдена только для простых систем. Вычисления с высококоррелированными волновыми функциями были сделаны Уитли и Митом [44] для шести парных взаимодействий между атомами H, He и Li. При этом были вычислены значения демпфирующей функции (3.111) для большой области межатомных расстояний. Поучительно оценить расстояние, при котором мультипольное разложение можно использовать без демпфирующего множителя. В табл. 3.5 представлены значения R_c для трех парных взаимодействий, при которых демпфирующая функция отличается от единицы не более чем на 5%.

Таблица 3.5. Расстояние R_c (в а. е.), при котором отклонения первых слагаемых мультипольного разложения дисперсионной энергии от их асимптотических значений не превышает 5% (по данным из работы [44]).

	He–He	H–H	Li–Li
D_6	5,0	7,0	14,0
D_8	6,0	8,5	16,0
D_{10}	7,0	10,0	18,0

Значение для пары He–He можно использовать как предварительную оценку в случае взаимодействия систем с замкнутой оболочкой; системы H–H и Li–Li являются прообразами систем с открытой оболочкой, хотя необходимо учитывать то, что величина R_c увеличивается с размерами атомов. Для атомов с одним валентным электроном, согласно табл. 3.5, R_c в случае Li–Li в два раза больше, чем в случае системы H–H.

Как было упомянуто в начале этой главы, в случае взаимодействия между большими системами (полимеры, биомолекулы, молекулярные кристаллы) условие $R > r_1 + r_2$ для использования мультипольного разложения может быть нарушено даже в случаях, когда перекрыванием зарядовых плотностей взаимодействующих систем можно пренебречь. Обычные величины расстояний, на которых происходит взаимодействие, зачастую сравнимы, а иногда и меньше размеров молекул, хотя они достаточно велики для того, чтобы можно было пренебречь электронным обменом и эффектами перекрывания. Такой тип расходимости носит название *расходимости формы* в отличие от *расходимости протяженности* или *проникновения*, которая всегда присутствует в мультипольном разложении.

В настоящее время существует много различных приближений к вычислению взаимодействий между большими молекулами, некоторые из них обсуждены в книге автора [18, гл. 2]. Все эти методы основаны на следующей общей идее: молекула разбивается на ряд фрагментов (атомы, небольшие группы атомов, например метильные группы, либо связи) и каждый фрагмент описывается своими собственными мультипольными моментами (это могут быть только монополи, то есть точечные заряды). Многоцентровое мультипольное разложение сходится гораздо лучше, нежели одноцентровое. Эти методы могут быть классифицированы как методы точечных зарядов [49–54], методы взаимодействия связей [5, 55–57], распределенные мультипольные разложения [58–61], основанные на схожем подходе, и улучшенная модификация, названная [62–64] *топологически разделенными электрическими свойствами* и основанная на топологической теории Бейдера [65, 66].

Хотя сходимость многоцентрового мультипольного разложения значительно лучше, необходимо помнить, что эти методы все же содержат асимптотические мультипольные разложения для каждого фрагмента (или области) и результирующие аппроксимации зависят от способа деления молекулы на со-

ставляющие. Последнее является неизбежным в случае больших систем, хотя асимптотической расходимости мультипольного разложения можно избежать. Для малых систем, как было сказано выше, это сделано Митом и соавт. В случае больших систем многообещающее приближение было разработано Уитли [67]. Его идеи также основаны на разбиении молекулы на фрагменты, но для каждого фрагмента вместо мультипольного разложения вводятся так называемые *гауссовы мультиполи*, которые могут быть получены дифференцированием сферических гауссовых функций. Разложение в виде гауссовых мультиполей непосредственно достигается при использовании волновой функции молекулы, вычисленной в гауссовом базисе, который сейчас является широко распространенным при решении задачи о нахождении электронной волновой функции системы.

Электростатическое поле, создаваемое гауссовыми мультиполями, включает эффекты зарядового перекрывания на малых расстояниях; в случае достаточно больших расстояний поле практически эквивалентно полю, создаваемому соответствующим точечным мультиполем. Поэтому гауссовы мультиполи являются обобщением схемы точечных мультиполей с учетом короткодействующих эффектов проникновения. Применение гауссового мультипольного разложения было реализовано в работе [68]. Показано, что эта техника позволяет получать весьма точные результаты, хотя вычисления с использованием гауссовых мультиполей требуют значительно большего времени, чем стандартные схемы мультипольного разложения.

3.2 Промежуточные и малые расстояния

3.2.1 Теория возмущений с учетом электронного обмена

3.2.1.1 Неоднозначность ряда теории возмущений с учетом обмена

В предыдущем разделе рассматривалась область так называемых далеких расстояний, когда обменные взаимодействия пренебрежимо малы. В промежуточной области расстояний $4a_0 \leq R \leq 15a_0$, где обменные эффекты становятся заметными, взаимодействие между молекулами, если молекулы не очень велики, все еще может рассматриваться как возмущение, и гамильтониан системы можно записать так:

$$H = H_0 + V, \quad (3.112)$$

$$H_0 = H_A + H_B, \quad (3.113)$$

где H_0 — невозмущенный гамильтониан с собственными функциями, являющимися произведением волновых функций изолированных молекул:

$$\Phi_{nm}^{(0)} = \Psi_n^A \Psi_m^B, \quad (3.114)$$

$$H_0 \Phi_{nm}^{(0)} = (E_n^A + E_m^B) \Phi_{nm}^{(0)}. \quad (3.115)$$

Однако представление волновых функций нулевого порядка в виде произведения (3.114) не приводит к вкладу обменной энергии в полную энергию взаимодействия. Обменная энергия на больших расстояниях пренебрежимо мала, однако на средних расстояниях она уже начинает играть значимую роль. Как было показано Клаверье [69], представление (3.114) ведет к нефизическим решениям. Причиной такого нефизического поведения служит *принцип Паули* [70, 71]. Многоэлектронная волновая функция должна удовлетворять принципу Паули во всех порядках теории возмущений. Это означает, что волновая функция нулевого порядка (3.114) должна быть антисимметризована. Функция (3.114) антисимметрична относительно перестановок электронов молекулы A между собой и электронов молекулы B между собой. Полная антисимметричность может быть достигнута при действии оператора перестановок электронов между молекулами:

$$\hat{A} = N_{AB} \sum_Q (-1)^q Q, \quad (3.116)$$

где N_{AB} — нормировочный множитель и q — четность перестановки Q , причем число таких перестановок равно

$$N_Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (3.117)$$

Волновая функция, удовлетворяющая принципу Паули, может быть получена путем действия антисимметризатора (3.116):

$$\Psi_{nm}^{(0)} (\text{antisymm.}) = \hat{A} \Phi_{nm}^{(0)} = N_{AB} \sum_Q (-1)^q Q \Psi_n^{(0)} \Psi_m^{(0)}. \quad (3.118)$$

Естественный, казалось бы, выбор функций (3.118) в качестве нулевого приближения приводит к серьезным осложнениям при построении теории возмущений. Дело в том, что такие функции не являются собственными функциями гамильтониана нулевого приближения H_0 , поскольку последний неинвариантен относительно перестановок электронов между молекулами. Например, для простейшей системы двух атомов водорода:

$$H_0 = H_A + H_B = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}}. \quad (3.119)$$

Очевидно, что H_0 несимметричен относительно перестановки электронов, в то время как полный гамильтониан, получаемый при добавлении оператора взаимодействия

$$V = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.120)$$

к H_0 , является симметричным. Группа симметрии полного гамильтониана содержит группу симметрии гамильтониана нулевого приближения в качестве

подгруппы. Иными словами, полный гамильтониан H коммутирует с оператором антисимметризации \hat{A} :

$$[H, \hat{A}] = 0, \quad (3.121)$$

а гамильтониан нулевого приближения и оператор возмущения V не коммутируют с ним:

$$[H_0, \hat{A}] \neq 0, \quad [V, \hat{A}] \neq 0. \quad (3.122)$$

Следовательно, использование в качестве функций нулевого приближения антисимметризованных функций (3.118) не позволяет применять стандартные формулы теории возмущений Рэлея–Шрёдингера либо Бриллюэна–Вигнера (приложение ПЗ.3).

Набор антисимметризованных функций $\{\hat{A}\Phi_{nm}\}$, где Φ_{nm} — произведение собственных функций изолированных молекул, обладает и другим неудобным свойством. Функции $\hat{A}\Phi_{nm}$ неортогональны друг другу. Помимо расчетных неудобств, это означает, что функции $\hat{A}\Phi_{nm}$ не могут быть собственными ни для какого эрмитова гамильтониана.

Эти недостатки приводят к возможности формулировки различных вариантов теории возмущений на основе функций (3.118). Как было показано Леккеркеркером и Лейдлоу [72], коэффициенты c_{nm} разложения любой функции в антисимметричном базисе (3.118) определены с точностью до некоторой произвольной функции электронных переменных. В первой работе, посвященной построению теории возмущений с учетом обмена, Айзеншитц и Лондон [73] выбрали коэффициенты c_{nm} исходя из требования, чтобы сумма квадратов абсолютных значений c_{nm} была минимальна. Вообще говоря, этот выбор произволен и не имеет четких преимуществ по сравнению с выбором, используемым в других формализмах [72].

В связи с неоднозначностью разложения по антисимметризованным функциям в дальнейшем было построено большое число различных формализмов *обменной теории возмущений* (ОТВ). Их можно разбить на две основные группы в зависимости от используемого гамильтониана нулевого приближения. Первая группа подходов объединяет методы, использующие несимметричный гамильтониан нулевого приближения (3.113), эти методы названы *симметризованными теориями возмущений* (SAPT), поскольку во всех порядках теории возмущений используется антисимметризованная волновая функция нулевого приближения.

Во вторую группу формализмов можно отнести подходы, позволяющие применять стандартную теорию возмущений Рэлея–Шрёдингера либо благодаря специальному выбору симметричного гамильтониана нулевого приближения, для которого антисимметризованные функции являются собственными, либо благодаря ряду других приемов.

3.2.1.2 Симметризованные теории возмущений

Первое решение проблемы построения теории возмущений с учетом обмена электронами было дано в известной работе Айзеншитца и Лондона [73] в 1930 г. Далее было опубликовано много работ [74–86], способствующих развитию этого направления. Детально различные подходы обсуждаются в монографии автора [18, гл. 3], и в обзорах Ежиорски и Шалевича [87, 88]. Здесь мы представим только краткий обзор.

Представим расшифровку аббревиатур, наиболее часто употребляемых вариантов симметризованной теории возмущений:

- EL–NAV — метод Айзеншитца–Лондона [73], аналогичный подход был предложен Хиршфельдером [75], а его переформулировка в терминах волновых операторов была дана Ван-дер-Авоиром [76].
- MS–MA — методы Маррела–Шоу [77] и Машера–Эймса [78], которые, как показано в работе [89], эквивалентны.
- AM — метод Эймса–Машера [79].
- HS — метод Хиршфельдера–Силби [74].
- СВН — метод Чипмэна–Боумана–Хиршфельдера [84].
- ЖК — метод Ежиорски–Колоса [86].

Сравнительный анализ различных вариантов симметризованной теории возмущений дан в работах [84, 89–98]. Показано, что точная волновая функция, являющаяся решением уравнения Шрёдингера с полным гамильтонианом H , может быть представлена в виде:

$${}^{\nu}\Psi = {}^{\nu}\hat{A}\Phi_{\nu}, \quad (3.123)$$

где ${}^{\nu}\hat{A}$ — оператор симметризации, Φ_{ν} — несимметризованная функция, в общем случае разная для каждого неприводимого представления ${}^{\nu}\Gamma$ группы симметрии гамильтониана \mathbf{G} . Группа \mathbf{G} является прямым произведением группы перестановок и точечной группы симметрии системы. Таким образом, волновая функция (3.123) полностью удовлетворяет требованиям принципа Паули и точечной группе симметрии молекулы.

Уравнение Шрёдингера для функции (3.123) может быть записано в виде:

$${}^{\nu}\hat{A}(H - {}^{\nu}E)\Phi_{\nu} = 0, \quad (3.124)$$

что эквивалентно (см. работу [84])

$$(H - {}^{\nu}E)\Phi_{\nu} = \sum_{\mu \neq \nu} {}^{\mu}\hat{A}F_{\nu}, \quad (3.125)$$

где F_{ν} — произвольная функция, определяющая компоненты Φ_{ν} в подро-

странствах с симметрией $\mu \neq \nu$. Различные варианты ОТВ отвечают различному выбору F_γ [94]:

$$\begin{aligned} \text{EL-NAV:} \quad & {}^\mu \widehat{A}F_\nu = {}^\mu \widehat{A}(V - {}^\nu E + E_0) \Phi_\nu, \\ \text{AM:} \quad & {}^\mu \widehat{A}F_\nu = {}^\mu \widehat{A}V \Phi_\nu, \\ \text{MS-MA:} \quad & {}^\mu \widehat{A}F_\nu = {}^\mu \widehat{A}(H_0 + V - {}^\nu E) \Phi_\nu, \\ \text{HS:} \quad & {}^\mu \widehat{A}F_\nu = ({}^\mu E - {}^\nu E) {}^\mu \widehat{A} \Phi_\nu, \quad \mu \neq \nu. \end{aligned} \quad (3.126)$$

В методе СВН [84] используется более общая форма F_γ :

$$F_\gamma \sim \sum_{\mu} {}^\mu \widehat{A} [{}^\mu \alpha_\nu V - {}^\mu \beta_\nu] \Phi_\nu, \quad (3.127)$$

где ${}^\mu \alpha_\nu$ и ${}^\mu \beta_\nu$ — вариационные параметры.

Какой метод является лучшим, можно решить только при наличии независимого критерия выбора несимметризованной функции. Существуют различные критерии для оптимального выбора такой функции [90, 91, 94–98]. В ряде работ в качестве такого критерия выступает условие наименьшего отклонения “примитивной” функции Φ_ν от собственной функции (3.114) невозмущенного оператора (3.113). Отметим, что критерий Адамса [91] не позволяет выбрать лучшее приближение. На основании проведенного анализа [95, 96] нельзя отдать предпочтение ни одному из рассмотренных вариантов симметризованной теории возмущений. С другой стороны, использование других критериев зачастую приводит к противоречиям. Критерий Чипмэна [94] обосновывает формализм MS–MA вплоть до второго порядка, в то же время, согласно Кутцельнигу, MS–MA, как и подход EL–NAV, необоснованы. Это указывает, что неоднозначность распространяется не только на различные формализмы ОТВ, но и на критерии их отбора. Последнее связано с “нефизичностью” самой концепции “примитивной” функции (Φ_ν).

Ежиорский и Колос [86] предложили оригинальный метод, основанный на итеративном решении уравнения Шрёдингера. В рамках этого метода были получены общие выражения, связывающие энергию и волновые функции на каждой итерации. Эти выражения выглядят так (детальный вывод представлен в книге [18]):

$$\mathcal{E}_n = E_n - E_0 = \langle \Phi_0 | V | \widehat{G} \Psi_{n-1} \rangle, \quad (3.128)$$

$$\Psi_n = \Phi_0 + \widehat{R}_0 (\mathcal{E}_n - V) \widehat{F} \Psi_{n-1}, \quad (3.129)$$

где Φ_0 — собственная функция и \widehat{R}_0 — приведенная резольвента невозмущенного гамильтониана H_0 (см. приложение ПЗ, уравнение (ПЗ.140)):

$$\widehat{R}_0 = \sum_{k \neq 0} \frac{|\Phi_k\rangle \langle \Phi_k|}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (3.130)$$

$E_k^{(0)}$ — энергия возбужденного состояния H_0 , а \widehat{F} и \widehat{G} — симметризирующие операторы. Различный выбор этих операторов приводит к различным вариантам методов ОТВ.

В методе ЖК [86] симметризирующая процедура выбирается как среднее между используемыми в методах EL–HAV и MS–MA. В работе [86] используют итерационную процедуру, уравнение (3.129), с операторами $\hat{G} = 1$ и $F = \hat{A}$ и начальной волновой функцией $\Psi_0 = \langle \Phi_0 | \hat{A}\Phi_0 \rangle^{-1} \hat{A}\Phi_0$. Такой выбор приводит к рядам теории возмущений ЖК, отдельные слагаемые которых имеют следующий вид:

$$E^{(n)} = \langle \Phi_0 | V | \Psi^{(n-1)} \rangle, \quad (3.131)$$

$$\Psi^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{A}\Phi_0 \rangle^{-1} \hat{R}_0 \hat{A} (E^{(1)} - V) \Phi_0, \quad (3.132)$$

$$\Psi^{(n)} = -\hat{R}_0 V \hat{A} \Psi^{(n-1)} + \sum_{r=1}^{n-1} E^{(r)} \hat{R}_0 \hat{A} \Psi^{(n-r)}, \quad n \geq 2. \quad (3.133)$$

Дальнейшее развитие ОТВ Ежиорски с соавт. [99] привело к предложению учитывать симметрию в поправке для энергии, но не в уравнении (3.129) для волновой функции: $\hat{G} = \langle \Phi_0 | \hat{A}\Phi_0 \rangle^{-1} \hat{A}$, $F = 1$ и $\Psi_0 = \Phi_0$. Отметим, что этот новый выбор симметризирующих операторов в каком-то смысле противоположен предыдущему построению теории ЖК. Если результат такой усовершенствованной итерационной процедуры представить в виде ряда по степеням оператора V , то разложение для энергии получается с членом n -го порядка, задаваемом рекуррентной формулой:

$$E^{(n)} = \frac{1}{\langle \Phi_0 | \hat{A}\Phi_0 \rangle} \left[\langle \Phi_0 | V | \hat{A}\Psi^{(n-1)} \rangle - \sum_{r=1}^{n-1} E^{(r)} \langle \Phi_0 | \hat{A}\Psi^{(n-r)} \rangle \right]. \quad (3.134)$$

Поправки к волновой функции совпадают с таковыми стандартной теории возмущений Рэлея–Шрёдингера

$$\Psi^{(n)} = -R_0 V \Psi^{(n-1)} + \sum_{r=1}^n \langle \Phi_0 | V | \Psi^{(r-1)} \rangle \hat{R}_0 \Psi^{(n-r)}. \quad (3.135)$$

Такой подход авторы [99] назвали *симметризованной теорией Рэлея–Шрёдингера* (SRS).

Как обсуждалось выше, для выбора лучшего метода симметризованной теории возмущений нет теоретических критериев. В такой ситуации единственным критерием остается конкретный расчет. Сравнительный анализ результатов различных схем ОТВ выполнен в работах [18, 87, 88]. Результаты показывают, что каждая из схем имеет свои достоинства и недостатки. Важно отметить, что поскольку такие расчеты связаны со значительными вычислительными затратами, то все рассмотренные схемы ОТВ, за исключением SRS, были использованы только для небольших молекулярных систем с числом электронов $N \leq 4$. Как утверждается [87, 88], все практические применения ОТВ,

выполненные до настоящего времени для многоэлектронных молекул, были основаны на приближении SRS.

На практике используется не изначальное приближение SRS [99], а его модификация, называемая [100] *гибридным* приближением. Она включает в себя *супермолекулярный* подход для хартри-фоковского вклада в энергию взаимодействия и поправки в корреляционную часть от *внутримолекулярной корреляции* на основе двойной теории возмущений [101]. Энергия взаимодействия представлена как сумма двух основных компонент:

$$E_{int} = E_{int}^{HF} + \Delta E_{SAPT}^{corr}. \quad (3.136)$$

Независимое вычисление E_{int}^{HF} значительно улучшает сходимость рядов ОТВ, поскольку энергия взаимодействия Хартри–Фока содержит основную часть обменного, индукционного и более высокого порядка обменно–индукционных вкладов. Вклад Хартри–Фока вычисляется в рамках вариационного метода, следовательно он определен как разность полных энергий Хартри–Фока:

$$E_{int}^{HF}(AB) = E^{HF}(AB) - [E^{HF}(A) + E^{HF}(B)]. \quad (3.137)$$

При таком вычислении существенную роль играет правильный учет суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE, см. разд. 3.2.2.2).

Корреляционная часть энергии взаимодействия разлагается в ряд ОТВ с учетом внутримonomерной корреляции [100]:

$$\Delta E_{SAPT}^{corr} = E_{intra}^{(1)} + E_{ind-intra}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{disp-exch}^{(2)} + E_{disp-intra}^{(2)} + \dots, \quad (3.138)$$

где $E_{intra}^{(1)}$ объединяет вклады в $E^{(1)}$ внутримonomерной корреляции, $E_{ind-intra}^{(2)}$ представляет аналогичные вклады в $E_{ind}^{(2)}$, $E_{disp-exch}^{(2)}$ — обменная часть дисперсионной энергии во втором порядке, которая обычно уменьшает величину дисперсионного взаимодействия (см. табл. 3.7, разд. 3.2.2).

Такая схема ОТВ с некоторыми изменениями, например, с включением связанного хартри-фоковского отклика возмущенной системы (эффекты орбитальной релаксации [102]) была применена для вычисления межмолекулярных взаимодействий в многоэлектронных комплексах и кластерах, например $(\text{H}_2\text{O})_2$ [100, 103], $\text{Ne}-\text{C}_2\text{H}_2$ [104], H_2-CO и D_2-CO [105], $\text{Ne}-\text{HCN}$ [106] (см. также обзор [107]). При современном уровне развития вычислительной техники ОТВ позволяет вычислять межмолекулярные потенциалы жестких monомеров с точностью до нескольких процентов (что требует учета поправок до 4-го порядка в теории возмущений) для димеров, содержащих до 50 электронов [88]. Во втором порядке теории возмущений, которая обеспечивает качественно правильные потенциалы, можно исследовать еще большие системы [108].

Сравнение вычислений на основе ОТВ с результатами неэмпирических расчетов в приближении теории возмущений Мёллера–Плессе (см. разд. П3.3.2)

или более совершенным методом связанных кластеров с учетом одно-, двух- и неитеративно трехкратных возбуждений, CCSD(T) (см. разд. ПЗ.2.2.3), показало хорошую согласованность в пределах нескольких процентов в области ван-дер-ваальсовых минимумов и для больших межмолекулярных расстояний. Для малых расстояний разница увеличивается, поскольку в отталкивательной области метод ОТВ дает заметно менее точные результаты, чем супермолекулярные высококоррелированные вычисления. Причина этого может быть в уменьшении влияния базисного набора и обменных эффектов [109].

Важно отметить, что методы ОТВ не имеют строгой теоретической основы. Как было показано Адамсом [110, 111], ряды ОТВ расходятся. Однако, несмотря на эти недостатки, методы симметризованной теории возмущений позволяют получать хорошие результаты при практическом применении, что может быть объяснено некоторыми особенностями метода ОТВ. Как часто происходит в молекулярной физике и квантовой химии, приближения, построенные на допущениях, на первый взгляд недостаточно хорошо обоснованных, тем не менее зачастую позволяют получать результаты более точные, чем это следовало бы ожидать. Так было с концепцией линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Возможно, наиболее ярким примером является адиабатическое приближение Борна–Оппенгеймера, которое первоначально было предложено исходя из разложения по параметру малости $(m/M)^{1/4}$ [112]. В наиболее неблагоприятном случае молекулы H_2 значение параметра малости составляет 0,15. Однако, как следует из точных неэмпирических расчетов, ошибка адиабатического приближения для молекулы водорода составляет 10^{-4} – 10^{-5} , см. разд. 1.3.

Основной “конкурент” симметризованной теории возмущений — супермолекулярное приближение теории возмущений Мёллера–Плессе — принадлежит другой группе методов ОТВ, позволяющих применять стандартную теорию возмущений Рэлея–Шрёдингера. Это приближение и его модификации, выполненные Халасиньским и Щесняк [113, 114], связывающие теорию возмущений Мёллера–Плессе с симметризованной теорией возмущений, обсуждаются в следующем разделе.

3.2.1.3 Методы, позволяющие применять стандартную теорию возмущений Рэлея–Шрёдингера

Как было указано в разд. 3.2.1.1, основная проблема обменной теории возмущений связана с тем, что антисимметричные волновые функции (3.118), удовлетворяющие принципу Паули, не являются собственными функциями гамильтониана нулевого приближения H_0 . Один из способов устранения этой проблемы состоит в конструировании симметризованного гамильтониана \tilde{H}_0 , что было впервые сделано в работах [115, 116]. Хотя собственные функции (3.118) гамильтониана \tilde{H}_0 антисимметризованы, они не взаимно ортогональны; поэтому оператор \tilde{H}_0 не может быть эрмитовым. Несмотря на то что обычно

неэрмитовы операторы не рассматриваются в квантовой механике, их можно использовать при практических вычислениях.

Процедура, описанная в [115, 116], основана на простой идее. Гамильтониан есть сумма кинетического T и потенциального U операторов (последний разбивается на невозмущенную часть и возмущение):

$$H = T + U = T + U_0 + V = H_0 + V, \quad (3.139)$$

что можно переписать так:

$$H = \tilde{H}_0 + V, \quad (3.140)$$

чтобы

$$\tilde{H}_0 \hat{A}\Phi_0 \equiv (T + \tilde{U}_0) \hat{A}\Phi_0 = E_0 \hat{A}\Phi_0. \quad (3.141)$$

Из уравнения (3.141) формально следует, что

$$\tilde{U}_0 = E_0 - T \hat{A}\Phi_0 / \hat{A}\Phi_0. \quad (3.142)$$

Потенциал (3.142) обычно носит название *потенциала Штернхаймера*. Применяя к (3.132) тождество $T\Phi_0 = E_0\Phi_0 - U_0\Phi_0$ и тот факт, что T коммутирует с \hat{A} , получаем:

$$\tilde{U}_0 = \hat{A}U_0\Phi_0 / \hat{A}\Phi_0. \quad (3.143)$$

Тогда оператор возмущения будет равен:

$$\tilde{V} = H - \tilde{H}_0 = U - \frac{\hat{A}U_0\Phi_0}{\hat{A}\Phi_0} = U - \frac{\hat{A}U\Phi_0}{\hat{A}\Phi_0} + \frac{\hat{A}V\Phi_0}{\hat{A}\Phi_0}.$$

Поскольку операторы U и \hat{A} коммутируют и действие оператора потенциальной энергии на произвольную волновую функцию сводится к умножению, то для \tilde{V} получаем выражение, аналогичное (3.143):

$$\tilde{V} = \hat{A}V\Phi_0 / \hat{A}\Phi_0. \quad (3.144)$$

Оператор возмущения (3.144) был использован для исследования двухэлектронной системы Н–Н в формализме Рэля–Шрёдингера [117]. Однако приближение Штернхаймера не применимо в случае многоэлектронных систем [118], поэтому были предложены различные модификации гамильтониана Штернхаймера [119–122]. Несмотря на некоторые ограничения при использовании подобных приближений к многоэлектронным системам [123], такой неэрмитов формализм был успешно применен при изучении некоторых многоэлектронных систем [124, 125].

Матричный формализм, позволяющий применять стандартную теорию возмущений Рэлея–Шрёдингера, был развит в работах [126–129]. В этих подходах молекулярные орбитали, принадлежащие разным молекулам, предварительно ортогонализуются. Слагаемые, связанные с неортогональностью, совместно с вкладами от межмолекулярной корреляции включаются в состав оператора возмущения. Следовательно, для того чтобы такой подход был справедлив, неортогональные вклады должны быть малыми. В случае больших базисных наборов, включающих диффузные функции, эффекты перекрывания базисных орбиталей весьма существенны, и они уже не могут рассматриваться как малое возмущение. Другая проблема состоит в том, что при ортогонализации может происходить смешивание молекулярных орбиталей различных молекул; эта же проблема существует в биортогональном формализме, предложенном Сарьяном с соавт. [130, 131].

Тем не менее строгая теория на основе теории возмущений Рэлея–Шрёдингера, учитывающая обменное взаимодействие, была разработана более 70 лет назад — это *теория возмущений Мёллера–Плессе* (МР) [132] (см. ПЗ.3.2), на основе которой потом были построены различные модификации, сгруппированные как *многочастичная теория возмущений* (МВРТ) [133–136]. Применение теории МР к исследованию молекулярных систем началось в 1970-х гг. несколькими группами [137–141], а затем с реализацией МР-формализма в программе “Gaussian” приобрело широкое распространение.

Основная идея приближения МР [132] состояла в использовании гамильтониана Хартри–Фока в качестве нулевого приближения. При рассмотрении проблемы межмолекулярных взаимодействий это означает, что вместо сумм гамильтонианов невзаимодействующих молекул (3.113) оператор H_0 выбирается как сумма одноэлектронных h_i^{HF} гамильтонианов системы взаимодействующих молекул (так называемое “*супермолекулярное приближение*”).

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i^{HF}. \quad (3.145)$$

Волновой функцией нулевого порядка теории возмущений является антисимметричная волновая функция приближения Хартри–Фока, собственная для гамильтониана (3.145). Обычно используется неограниченный метод Хартри–Фока (НХФ, см. ПЗ.2.1):

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{1\alpha} \psi_{2\beta} \psi_{3\alpha} \dots \psi_{N\beta}|. \quad (3.146)$$

Оператор возмущения есть разность между гамильтонианом всей системы H (в адиабатическом и нерелятивистском приближении) и гамильтониана Хартри–Фока (3.145):

$$V = H - \sum_{i=1}^N h_i^{HF}. \quad (3.147)$$

Энергия межмолекулярного взаимодействия определяется как разность полной энергии “супермолекулы” и энергии составляющих молекул. Для бимолекулярной (двухатомной) системы:

$$E_{int} = E(AB) - [E(A) + E(B)]. \quad (3.148)$$

Каждое слагаемое в уравнении (3.148) вычислено в одном и том же порядке теории возмущений МР с использованием формул стандартной теории возмущений Рэлея–Шрёдингера. Сумма поправок нулевого и первого порядка отвечает приближению Хартри–Фока (ПЗ.115). Поправки второго порядка, оцененные по теории возмущений МР (МР2), во многих случаях дают хорошие количественные оценки. Для получения более точных результатов нужно учитывать поправки четвертого порядка с вкладом одно-, дву-, трех- и четырехкратных возбуждений, что обозначается как МР4(SDTQ).

Применение теории возмущений МР на средних и не очень малых расстояниях не приводит к каким-либо проблемам. Очевидно, что на больших расстояниях теория возмущений МР может быть также использована, однако только до тех пор, пока величина E_{int} остается больше, чем относительная ошибка оценки общей энергии по уравнению (3.148). Поверхности потенциальной энергии для атомных и молекулярных кластеров могут быть получены в большом диапазоне расстояний. Подобные вычисления были выполнены Тао и Клемперером [142] с использованием приближения МР4(SDTQ) с большим базисным набором, содержащим связевые функции. Была получена весьма точная поверхность потенциальной энергии для димера (HCl)₂. Подобные же точные вычисления в рамках приближения МР4 были выполнены этой же научной группой для комплексов Ar–HF [143] и He–CO [144].

Поверхности потенциальной энергии тримеров щелочноземельных металлов Be₃, Mg₃ и Ca₃ были получены в широком диапазоне межатомных расстояний Капраном с соавт. [145] в рамках метода МР4(SDTQ). В этих исследованиях двухчастичные и трехчастичные поверхности потенциальной энергии были получены отдельно, и на основании этих данных были построены модельные многочастичные потенциалы [146] (см. также разд. 5.1.13).

Многочастичное разложение, разделение энергии взаимодействия на хартри-фовский вклад и вклад от электронной корреляции, а также анализ орбитальных заселенностей позволяет объяснить природу связывания в соединениях, состоящих из атомов с замкнутой оболочкой, то есть из атомов, не имеющих валентных электронов в основном электронном состоянии [145, 147, 148], см. разд. 4.4.3.

Модификация приближения МР была сделана Пулаи с соавт. [149–154]. Было показано, что использование локализованных занятых орбиталей позволяет значительно уменьшить время вычислений и в значительной степени уменьшить суперпозиционную ошибку базисного набора (ее определение и соответствующее обсуждение даны в разд. 3.2.2). Локализованный вариант теории возмущений МР2, обычно используемый во втором порядке (LMP2), успешно применялся для изучения межмолекулярных взаимодействий [155–158].

В работе [156] методом LMP2 были изучены ауофильные взаимодействия в димерах $[X-\text{Au}-\text{PH}_3]_2$, $X = \text{H}$ и Cl . Разложение корреляционной энергии, выполненное в работе [155], показало, что дисперсионное притяжение при небольших расстояниях сопровождается значительной ионной компонентой. Такое разложение корреляционной энергии основано на локализации возбуждений на мономерах. Например, одновременное однократное возбуждение двух различных мономеров отвечает дисперсионному взаимодействию между этими мономерами [155].

Фомин с соавт. [157, 158] изучил межмолекулярные взаимодействия между ароматическими молекулами с применением метода LMP2. В работе [158] проведен сравнительный анализ результатов, полученных методами MP2, LMP2 и MP4(SDTQ). Сравнение результатов с данными, полученными методом MP4(SDTQ), показало, что при оптимизации геометрии ароматического димера метод LMP2 дает более точные оценки, чем метод MP2.

Халашинский и Сжесяк [113, 114] объединили подход MP с межмолекулярной схемой симметризованной теории возмущений, что позволило разложить поправки различных порядков на физически значимые составляющие: обменную, поляризационную (дисперсионную и индукционную), поляризационно-обменную энергии и энергию деформации. Разложение было основано на симметризованной *двойной* теории возмущений [101], в которой внутримолекулярная корреляция и межмолекулярные взаимодействия вводятся совместно как возмущения.

Приближением нулевого порядка для метода MP служит приближение Хартри–Фока. Обозначим его как приближение самосогласованного поля (ССП). Энергия взаимодействия в приближении СПП может быть разложена на следующий образом [159]:

$$E_{int}^{CCP} = \varepsilon^{HL} + \Delta E_{def}^{CCP} = \varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{exch}^{(1)} + \Delta E_{def}^{CCP}, \quad (3.149)$$

где энергия Гайтлера–Лондона ε^{HL} есть сумма электростатической $\varepsilon_{el}^{(1)}$ и обменной $\varepsilon_{exch}^{(1)}$ энергий, вычисленных в первом порядке стандартной теории возмущений. Деформационная энергия ΔE_{def}^{CCP} обусловлена релаксацией орбиталей в методе СПП; она возникает из индукционно-обменных взаимодействий. Этот эффект не может быть учтен в первом порядке стандартной теории возмущений. Обозначим эту поправку к первому порядку стандартной теории возмущений как $\Delta E_{def}^{(1)} \equiv \Delta E_{def}^{CCP}$.

Во втором порядке теории возмущений MP:

$$E_{int}^{(2)} = \varepsilon_{el,r}^{(12)} + \varepsilon_{disp}^{(20)} + \Delta E_{def}^{(2)} + \Delta E_{exch}^{(2)}, \quad (3.150)$$

где $\varepsilon_{el,r}^{(12)}$ — энергия электростатической корреляции, обусловленная внутримономерной корреляцией во втором порядке теории возмущений, $\varepsilon_{disp}^{(20)}$ — поправка второго порядка к дисперсионной энергии, вычисленная с волновыми функциями неограниченного метода Хартри–Фока (как то обычно принято

в теории возмущений МР), $\Delta E_{def}^{(2)}$ включает в себя поправки второго порядка, обусловленные внутримономерной корреляцией, к деформационному члену приближения ССП и $\Delta E_{exch}^{(2)}$ — поправка второго порядка, обусловленная обменно-корреляционными эффектами. Эти слагаемые будут иметь такой же смысл и при вычислении поправок более высокого порядка теории возмущений Мёллера–Плессе.

Общее выражение для поправки n -го порядка следующее [114]:

$$E_{int}^{(n)} = \varepsilon_{el}^{(1,n)} + \sum_{i=0}^{n-2} \varepsilon_{disp}^{(n-i,i)} + \Delta E_{def}^{(n)} + \Delta E_{exch}^{(n)}, \quad (3.151)$$

где $\varepsilon_{el}^{(1,n)}$ — поправка n -го порядка к электростатической внутримолекулярной корреляции, $\varepsilon_{disp}^{(n-i,i)}$ представляет слагаемые, которые связывают вклады межмономерной корреляции $(n-i)$ -го порядка и внутримономерные вклады i -го порядка. Слагаемое $\Delta E_{def}^{(n)}$ представляет внутри- и межмолекулярные вклады в деформационную энергию, а $\Delta E_{exch}^{(n)}$ есть обменно-дисперсионная энергия и вклады внутримономерной корреляции в энергетическую поправку n -го порядка к обменной энергии.

Описанное супермолекулярное приближение вместе с техникой симметризованной теории возмущений было использовано для анализа неаддитивных эффектов в тримерах различной природы [114, 160]. В статье [161] в четвертом порядке теории возмущений МР с расширенным базисным набором, включавшим связевые базисные функции, были вычислены поверхности потенциальной энергии для Ag–CO и He–CO. Равновесная структура для обоих комплексов имеет примерно T-образную геометрию. Полученные геометрические параметры равновесной геометрии хорошо согласуются с экспериментальными данными. Проведенный анализ разложения энергии (3.149)–(3.151) показал, что в обоих комплексах связывание обусловлено дисперсионным взаимодействием, тогда как анизотропия взаимодействия обусловлена вкладом обменного отталкивания ε_{exch}^{HL} в E_{int}^{CCP} . Свойства ряда других интересных систем рассмотрены в обзоре [109].

3.2.2 Вариационные методы

На небольших расстояниях молекулы в молекулярном комплексе теряют свою идентичность. Система должна рассматриваться целиком как “супермолекула” в рамках подходов, разработанных для исследования отдельных молекул. Вариационные методы являются весьма удобным инструментом для такого рода исследований. В этих методах энергия взаимодействия E_{int} определяется как разность полной энергии исследуемой системы E и суммы энергий изоли-

рованных молекул:

$$E_{int} = E(ABC\dots Q) - \sum_{a=A}^Q E_a. \quad (3.152)$$

Супермолекулярное приближение справедливо не только при небольших, но и при любых межмолекулярных расстояниях, и в этом его преимущество по сравнению с подходом теории возмущений. Но с другой стороны, величина E_{int} становится малой при больших расстояниях, и поскольку она определяется как разность двух больших величин (3.152), то требования к точности описания величин в уравнении (3.152) существенно возрастают, что приводит к ограничению межмолекулярных расстояний малыми и промежуточными значениями ($R \lesssim 20a_0$).

Для получения в ходе вычислений результатов, сопоставимых с экспериментальной точностью, необходимо использовать многопараметрические волновые функции и явно включать межэлектронное расстояние r_{12} . Такие вычисления были выполнены Колосом и Волниевичем [162] и Колосом и Рыхлевски [163] для простейшей двухэлектронной молекулярной системы — молекулы H_2 (см. также работы [164, 165] и обсуждение в разд. 1.3), и было показано, что результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (в пределах ошибки эксперимента), см. табл. 1.1.

К сожалению, вычисления такого рода возможны лишь для систем, содержащих только несколько электронов (см. разд. ПЗ.2.2.1). В случае многоэлектронных систем на практике применяются методы, основанные на приближении Хартри–Фока с последующим учетом эффектов электронной корреляции.

3.2.2.1 Приближение Хартри–Фока и учет электронной корреляции

Краткий обзор метода Хартри–Фока представлен в разд. ПЗ.2.1. Здесь мы обсудим применение алгебраического варианта данного метода, часто называемого приближением ССП МО ЛКАО для численных оценок межмолекулярных взаимодействий и поверхностей потенциальной энергии.

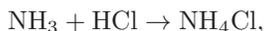
В 1970–х гг. было опубликовано большое число вычислений поверхностей потенциальной энергии методом ССП МО ЛКАО. Пионерскими работами, инициировавшими активное развитие данной области, были работы Клементи [166] и Морокумы и Педерсена [167]. Позже интенсивное развитие вычислительной техники сделало применение постхартри-фововских *неэмпирических* методов рутинной процедурой. В настоящее время никто не использует результаты расчетов методом ССП как конечные результаты, даже в случаях, когда этот подход вполне удовлетворителен.

Но первые исследования методом ССП, учитывающие все электроны при относительно больших базисных наборах, были весьма впечатляющими. Вычисления с базисными наборами, близкими к хартри-фововскому пределу, удовлетворительно предсказывали геометрию изучаемых комплексов и распределение электронной плотности, причем погрешность в определении распреде-

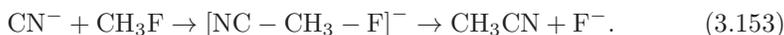
ления электронной плотности оценивалась как 2–5% [167]. В работах [168–170] проведен анализ численных расчетов поверхностей потенциальной энергии, выполненных в то время.

Точность решения сильно зависит от используемого базисного набора. Исследование поверхностей потенциальной энергии вблизи равновесной геометрии показало, что правильные результаты достигаются только при использовании достаточно больших базисных наборов, когда результаты приближаются к хартри-фокковскому пределу. Используемый базисный набор должен включать поляризационные функции с большим орбитальным моментом, как минимум d -функции. Так, расчет реакции $F + CH_3F$ без d -функций приводит к промежуточному комплексу с энергией активации на 13 кДж/моль выше, чем энергия реагентов, в то время как при включении в базисный набор d -функций эта оценка увеличивается до 29 кДж/моль [171]. Энергия барьера инверсии молекулы NH_3 увеличивается с 5,0 до 21,3 кДж/моль при использовании d -функций, что хорошо согласуется с экспериментальным значением.

С другой стороны, хорошо известно, что энергия, полученная методом Хартри–Фока, не включает энергию электронной корреляции (см. обсуждение ниже). Следовательно, хорошее предсказание высоты барьеров и минимумов означает, что в этих областях поверхность потенциальной энергии, полученная методом ССП, параллельна точной. Такая картина часто наблюдается в химических реакциях без изменения числа спаренных валентных электронов. Например [173]:

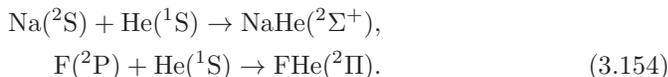


или



Однако при увеличении расстояния между молекулами или атомами обычно увеличивается и относительная ошибка в оценке энергии корреляции. В результате в некоторых случаях предсказываются неправильные продукты диссоциации. В частности, приближение Хартри–Фока неверно предсказывает диссоциацию при распаде на продукты с неспаренными электронами (радикалами), как это имеет место в случае молекул LiH , N_2 [174] и H_2 [175]. В случае H_2 однодетерминантное описание в рамках метода Хартри–Фока дает оценку энергии диссоциации, отвечающей суперпозиции состояний H^+H^- и $2H(^2S)$ и превышающей точную энергию диссоциации на 3 эВ, что отвечает ошибке в $\sim 60\%$.

Взаимодействие молекул (атомов) с замкнутой оболочкой с атомами с наполовину заполненной оболочкой отвечает тому классу реакций, для которых метод Хартри–Фока предсказывает правильные продукты диссоциации. Тем не менее хартри-фокковские потенциальные кривые будут параллельны точным только для реакций без разрыва или образования химических связей, таких как



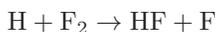
Использование приближения ССП для реакции [176]



или [177]



приводит к значительным ошибкам. В частности, численная оценка высоты барьера для реакции



в седловой точке при расчете методом ССП составляет 51 кДж/моль, тогда как учет электронной корреляции понижает эту оценку до 4,2 кДж/моль (экспериментальное значение энергии активации составляет 5,0 кДж/моль).

Молекулы и кластеры, чья стабильность в основном обуславливается эффектами электронной корреляции, оказываются нестабильными при расчетах методом ССП. Хорошо известными примерами являются молекула F_2 [178], димеры и тримеры Be_n , Mg_n и Ca_n ($n = 2, 3$) [145].

На больших расстояниях энергия корреляции полностью отвечает дисперсионной энергии. Численное доказательство этого представлено в работе [145], см. также табл. 3.7 и связанное с ней обсуждение в конце этого раздела. Следовательно, поверхности потенциальной энергии, полученные методом ССП, не содержат дисперсионного вклада, тогда как он является очень важным компонентом взаимодействия нейтральных систем на больших расстояниях.

Из предшествующих рассуждений, за исключением нескольких частных случаев, следует, что межмолекулярные взаимодействия должны рассматриваться с учетом эффектов электронной корреляции. Формальное определение электронной корреляции было дано в 1959 г. Лёвдиным [175]:

Энергия корреляции состояния для данного гамильтониана определяется как разность между точным собственным значением гамильтониана для этого состояния и значением, которое получается в приближении Хартри–Фока.

То есть

$$\Delta E^{corr} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \langle \Psi^{HF} | H | \Psi^{HF} \rangle. \quad (3.157)$$

Поскольку точное значение для систем, содержащих более чем два электрона, не может быть получено, это определение весьма условно. Значение ΔE^{corr} зависит от приближения, используемого при учете электронной корреляции. Например, если вычисление проводится методом полного конфигурационного взаимодействия (FCI), это должно быть отмечено в уравнении (3.157):

$$\Delta E^{corr} (FCI) = E^{FCI} - E^{HF}. \quad (3.158)$$

Значение ΔE^{corr} зависит не только от используемого метода расчета, но и в существенной степени от размера базисного набора. Применение больших базисных наборов часто более важно, чем точность используемого метода.

Основные методы учета электронной корреляции кратко обсуждаются в разд. ПЗ.2.2. Среди этих методов, используемых при изучении межмолекулярных взаимодействий, представлены различные варианты метода *конфигурационного взаимодействия* (CI), включая метод *многоконфигурационного самосогласованного поля* (MCSCF) и метод *связанных кластеров* (CC) с разложением по однократным, двукратным и трехкратным (неитерационным) возбуждениям (CCSD(T)). С другой стороны, использование метода функционала плотности при расчете молекулярных комплексов, связанных дисперсионными взаимодействиями, сталкивается с серьезными проблемами (см. разд. 3.2.2.3). Хотя в этом разделе рассматривается применение для изучения межмолекулярных взаимодействий только вариационных методов, не стоит забывать и о рассмотренной в предыдущем разделе теории возмущений Мёллера–Плессе, которая также хорошо описывает эффекты электронной корреляции, поскольку ее первый порядок отвечает приближению Хартри–Фока. При этом поправка, обусловленная электронной корреляцией, определяется как сумма поправок всех порядков теории возмущений Мёллера–Плессе, начиная со второго:

$$\Delta E^{corr}(MPn) = \sum_{k=2}^n \varepsilon_{MP}^{(k)}. \quad (3.159)$$

В часто используемом методе CI электронная корреляция легко может быть разделена на межмолекулярную и внутримолекулярную компоненты. Рассмотрение межмолекулярной компоненты позволяет описать дисперсионные силы, в то время как вклад внутримолекулярной компоненты уменьшает дипольный момент молекулы и увеличивает ее поляризуемость [179]. Следует иметь в виду, что возбужденные конфигурации, которые вносят основной вклад в дисперсионную энергию, и возбужденные конфигурации, отвечающие внутримолекулярной корреляции, как правило, различны. Это более чем очевидно при рассмотрении асимптотического поведения волновой функции при разнесении мономеров на бесконечное расстояние. Так, для того чтобы корректно описать диссоциацию молекулы $\text{H}_2\text{O}(^1A_1)$ на $\text{O}(^1D)$ и $\text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$, необходимо учесть дополнительно только две возбужденные конфигурации к одноконфигурационной волновой функции Хартри–Фока. Вклад этих конфигураций в основное состояние молекулы в области, отвечающей равновесной геометрии, пренебрежимо мал, в то время как при больших расстояниях именно эти конфигурации вносят основной вклад в энергию взаимодействия.

Существенное улучшение сходимости разложения метода CI достигается в методе MCSCF, см. разд. ПЗ.2.2.2. Несмотря на то что в этом методе совместно с коэффициентами разложения многодетерминантной функции одновременно варьируются и орбитали, вследствие чего процедура MCSCF является существенно более сложной, чем в прямом методе CI, хорошие результаты, полу-

чающиеся уже при использовании небольшого числа конфигураций, вполне компенсируют эти осложнения. В начале 1970-х, Вол с соавт. [180–183] получил потенциальные кривые комплексов $(\text{He})_2$, $(\text{Ne})_2$ и ArH в области ван-дер-ваальсова минимума. Авторы применяли процедуру локализации молекулярных орбиталей, которая позволила сделать отбор тех возбужденных конфигураций, которые соответствуют дисперсионным возбуждениям, то есть отвечают переносу электронов каждого атома на незанятые орбитали. Использование пяти конфигураций в случае $(\text{He})_2$, а именно детерминанта Хартри–Фока, отвечающего основному состоянию и четырех дисперсионных конфигураций, оказалось достаточным для получения хорошего согласия с экспериментальными данными [180]. Для ArH [182] были включены две конфигурации, отвечающие переносу заряда, и девять дисперсионных конфигураций.

При последующем развитии метода MCSCF было показано, что гораздо более эффективным является разделение орбиталей на *активные* и *неактивные* (в качестве последних обычно выбирают двукратно занятые орбитали внутренних оболочек, замороженные в процедуре CI). При этом только активные орбитали используются при построении всех возможных конфигураций в методе MCSCF. Это приближение получило название метода ССП в *полном активном пространстве* (CAS SCF) [184], см. разд. ПЗ.2.2.2. Были разработаны эффективные процедуры улучшения сходимости метода MCSCF, что позволило использовать большие активные пространства, содержащие более чем 10^5 конфигураций [185, 186].

В последнее время при вычислении межмолекулярных потенциальных поверхностей все чаще используется метод связанных кластеров (см. разд. ПЗ.2.2.3) в его варианте CCSD(T). Потенциальные поверхности были получены этим методом для различных комплексов и кластеров. Среди них упомянем лишь точные вычисления поверхностей для $\text{Ne}-\text{CO}$ [187], $\text{Ar}-\text{C}_6\text{H}_6$ [188], $\text{Ar}-\text{N}_2$ [189], $\text{Ne}-\text{ICl}$ и $\text{Ne}-\text{ICl}$ [190], $\text{C}_6\text{H}_6-\text{N}_2$ [191], $\text{C}_6\text{H}_6-\text{He}$ [192] и $\text{Ne}-\text{N}_2$ [193]. Применение расширенных корреляционно согласованных двукратно и трехкратно валентно-расщепленных базисных наборов даннингговского типа [194, 195] (aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ), дополненных поляризационными и связевыми функциями, обеспечивает хорошую согласованность с экспериментальными данными по ИК-спектрам и микроволновым вращательным спектрам. Дальнейшее увеличение качества базисных наборов [193], где при использовании базисных наборов QZ и 5Z результаты были практически близки к пределу сходимости, позволяет уменьшить ошибку в определении частоты до 0,6%. Таким образом, вычисления, выполненные на уровне CCSD(T) при использовании хороших базисных наборов, включающих в себя большое число базисных функций, позволяют предсказывать спектроскопические свойства ван-дер-ваальсовых комплексов.

Отметим, что приближение связанных кластеров CCSD(T) с учетом исходной волновой функции в виде одного детерминанта (single reference, SR CC) дает удовлетворительные результаты при исследовании систем с замкнутыми оболочками во всей области межмолекулярных расстояний. В случае разры-

Таблица 3.6. Вклад энергии электронной корреляции в энергию связывания для кластеров Li_n (в ккал/моль).

	E_b^{MP4}	E_b^{SCF}	ΔE^{corr}	$\Delta E^{corr}/E_b$
Li_2	22,0	3,9	18,1	0,82
Li_3	30,4	11,9	18,4	0,60
Li_4	63,8	19,5	44,3	0,69

ва химической связи метод SR CC обычно дает неправильные результаты. Так, метод SR CCSD приводит к совершенно неправильному диссоциационному пределу при разрыве связей в молекулах HF, F_2 и N_2 [196, 197]. В этих случаях используют приближение связанных кластеров с многоконфигурационной исходной волновой функцией (MR CC), см. разд. П3.2.2.3.

Как было отмечено выше, димеры и тримеры щелочноземельных металлов нестабильны при расчете методом ССП, поскольку их устойчивость обусловливается электронной корреляцией. Это неудивительно, поскольку атомы щелочноземельных металлов (Be, Mg, Ca и т. д.) в основном электронном состоянии имеют полностью заполненную замкнутую внешнюю ns -оболочку, то есть у них нет валентных электронов. Но и в случае кластеров, состоящих из атомов металлов, имеющих в основном состоянии валентные электроны, эффекты электронной корреляции играют существенную роль в определении их стабильности. Хорошей иллюстрацией тому служат кластеры Li_n . В табл. 3.6 представлены результаты вычисления корреляционной энергии (3.159) на уровне MP4 для кластеров Li_n ($n = 2-4$) [198]. Вклад корреляционных поправок в энергию связи является доминирующим для всех рассмотренных кластеров.

При больших расстояниях энергия электронной корреляции может рассматриваться как дисперсионная энергия, в то время как при средних расстояниях возрастает перекрывание атомных валентных оболочек и дисперсионное взаимодействие не может быть определено без учета обменных эффектов. На таких расстояниях мультипольное разложение перестает быть справедливым (см. разд. 1.4). Поучительно сравнить величину только дисперсионной энергии и энергии электронной корреляции при различных расстояниях на примере димеров щелочноземельных металлов.

При больших расстояниях дисперсионное взаимодействие между двумя атомами может быть описано с хорошей точностью суммой трех вкладов:

$$\epsilon_{disp}^{(2)} = - \left(\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right), \quad (3.160)$$

где учитывается диполь-дипольное (R^{-6}), диполь-квадрупольное (R^{-8}), диполь-октупольное и квадруполь-квадрупольное (R^{-10}) дисперсионные взаимодействия. Дисперсионные коэффициенты C_n для атомов Be, Mg и Ca были оценены методом Падэ-аппроксимантов [199], см. разд. П3.3.5. Используя зна-

Таблица 3.7. Сравнение величин $\epsilon_{disp}^{(2)}$ (уравнение (3.160)) и ΔE^{corr} для димеров щелочноземельных элементов при равновесных и больших межъядерных расстояниях (энергии в ккал/моль).

$R, \text{Å}$	Be_2		Mg_2		Ca_2	
	$\epsilon_{disp}^{(2)}$	ΔE^{corr}	$\epsilon_{disp}^{(2)}$	ΔE^{corr}	$\epsilon_{disp}^{(2)}$	ΔE^{corr}
2,56	-79,62	-7,94				
3,92			-8,95	-2,27		
4,56					-14,40	-3,19
5,00	-0,35	-0,36	-1,29	-0,87	-6,85	-2,23
6,00	-0,10	-0,11	-0,35	-0,33	-1,68	-0,92
7,00	-0,03	-0,04	-0,11	-0,12	-0,55	-0,39
8,00			-0,04	-0,04	-0,22	-0,17
9,00					-0,10	-0,08
10,00					-0,05	-0,04

чения C_n , выраженные в единицах $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \cdot \text{Å}^n \right]$, можно оценить сумму (3.160) при равновесных и при больших расстояниях.

Полученные значения представлены в табл. 3.7 совместно с ΔE^{corr} [145]. Как следует из табл. 3.7, при больших расстояниях энергия электронной корреляции совпадает с дисперсионной энергией с очень хорошей точностью: для Be_2 при $r \geq 5\text{Å}$, для Mg_2 при $r \geq 6\text{Å}$ и для Ca_2 при $r \geq 9\text{Å}$. Отметим, что это согласованность двух различных по смыслу физических величин, вычисленных различными методами. Отсюда следует важный физический вывод: природа дисперсионных сил определяется электронной корреляцией.

При равновесных расстояниях абсолютное значение чисто дисперсионной энергии гораздо больше, чем ΔE_{corr} (в случае Be_2 больше чем в 10 раз!). Обменный вклад и вклад от перекрывания электронных оболочек в энергию электронной корреляции имеют отталкивательный характер и уменьшают дисперсионное притяжение.

3.2.2.2 Суперпозиционная ошибка базисного набора

Вычисление энергии взаимодействия в супермолекулярном приближении по уравнениям (3.148) и (3.152) обладает серьезным недостатком, связанным с несогласованностью базисного набора, что приводит к искусственному увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия. Это было установлено в рамках супермолекулярного приближения ССП в конце 1960-х гг. [200].

Рассмотрим эту проблему для димера AB . При стандартном рассмотрении обычно полагают, что

$$E_{int}^{St}(R) = E^{AB}(R) - [E^A(\{A\}, \infty) + E^B(\{B\}, \infty)], \quad (3.161)$$

где R — расстояние между мономерами в димере AB , а $E^A(\{A\}, \infty)$ указывает на то, что энергия мономера вычислена при бесконечном разведении (для ин-

дивидуальных мономеров) с использованием базисного набора $\{A\}$. Отметим, что базисные наборы никогда не являются полными. Очевидно, что базисный набор для димера $\{AB\}$ включает в себя большее число базисных функций, чем для мономеров. Это и обуславливает искусственное увеличение глубины минимума на кривой потенциальной энергии димера.

Способ устранения этого эффекта был предложен Янсенем и Росом [201] для конкретной реакции, а в общем случае — Бойсом и Бернарди [202]. Они предложили использовать супермолекулярный базисный набор для всех членов в уравнении (3.161). В работе [202] авторы называют этот подход *уравновешиванием функций*; обычно в англоязычной литературе используется сокращение CP (counterpoise):

$$E_{int}^{CP}(R) = E^{AB}(R) - [E^A(\{AB\}, R) + E^B(\{AB\}, R)], \quad (3.162)$$

где $E^A(\{AB\}, R)$ — энергия мономера A , вычисленная с использованием базисных функций димера $\{AB\}$. Это означает, что при вычислении используются не только базисные функции, отвечающие мономеру $\{A\}$, но и базисные орбитали, отвечающие мономеру $\{B\}$ и локализованные в области B на расстоянии R . На практике эти вычисления идентичны вычислениям для димера за исключением того, что заряд всех ядер B полагается равным нулю и из рассмотрения исключается соответствующее число электронов.

Таким образом, процедура уравновешивания увеличивает устойчивость мономеров, делая значения их энергии более согласованными с вычисленными для димеров. Ошибка, определяемая уравнением (3.161), связана с несогласованностью базиса и обычно называется *суперпозиционной ошибкой базисного набора* (BSSE) [203]; она определяется разностью:

$$\begin{aligned} BSSE = E_{int}^{CP} - E_{int}^{St} = [E^A(\{A\}, \infty) + E^B(\{B\}, \infty)] \\ - [E^A(\{AB\}, R) + E^B(\{AB\}, R)]. \end{aligned} \quad (3.163)$$

Вскоре после публикации схемы CP она была использована несколькими группами исследователей [204–207]. Было показано, что значение BSSE уменьшается при увеличении числа базисных функций. В табл. 3.8 представлены энергии связывания димера $(\text{H}_2\text{O})_2$, вычисленные с использованием различных базисных наборов стандартным методом (3.161) и с учетом суперпозиционной ошибки (3.162). Значение BSSE максимально для базисного набора с минимальным числом базисных функций и стремится к нулю при использовании расширенного, близкого к хартри-фокковскому пределу, базисного набора [209].

Поучительная иллюстрация несогласованности базисного набора для малых базисных наборов была представлена Остлундом и Меррифилдом [207]. Потенциальная кривая для димера $(\text{He})_2$, полученная при использовании небольшого базисного набора без учета BSSE (3.161), имеет глубокий минимум, рис. 3.4. Применение процедуры CP (3.162) приводит к тому, что минимум пропадает, а потенциальная кривая становится близкой к полученной с использованием расширенного базисного набора [203].

Таблица 3.8. Влияние увеличения размера базисного набора на величину поправки BSSE к энергии связывания, вычисленной для димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ при $R_{\text{OO}} = 3,00\text{\AA}$, энергии приведены в ккал/моль

Базисный набор	E_{int}^{st}	E_{int}^{CP}	BSSE
Минимальный [206]	-5,14	-4,33	0,81
Промежуточный [208]	-4,02	-3,87	0,15
Расширенный [209]	-3,90	-3,9	< 0,05

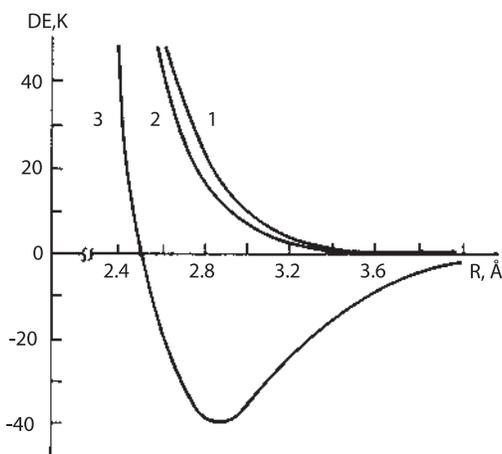


Рис. 3.4. Кривая потенциальной энергии для He_2 , вычисленная в маленьком базисном наборе [207]: 1— вычислена с использованием расширенного базисного набора [203]; 2— по уравнению (3.162) и 3— по уравнению (3.161).

Учет BSSE важен не только для вычисления E_{int} , но и при рассмотрении других физических характеристик, связанных с межмолекулярными взаимодействиями. Последнее хорошо демонстрируется вычислением инкремента поляризуемости при сближении двух атомов He [207, 210]. Даже при градиентной оптимизации геометрии супермолекулы необходимо корректно учесть BSSE, что показано в работах [211, 212].

Процедура CP была впервые применена при изучении межмолекулярных взаимодействий методом ССП Йохансоном с соавт. [204]. Но в этой работе также прозвучала первая критика в адрес процедуры CP, которая приводит к завышенной величине BSSE. Идея того, почему получается такая завышенная величина, была затем принята как очевидная во многих последующих статьях [129, 213–215]. Основное возражение по отношению к процедуре CP было высказано на том основании, что для димера AB принцип Паули не позволяет мономеру A использовать дважды занятые орбитали мономера B и наоборот,

в то время как в процедуре CP мономеры занимают все “ложные” орбитали другого мономера. Это приводит к завышению суперпозиционной базисной ошибки. В работе [129] предложено использовать только виртуальные “ложные” орбитали другого мономера (*виртуальное уравнивание*, VCP) вместо всех “ложных” орбиталей, как то делается в процедуре Бойса–Бернарди (называемой *полным уравниванием*, FCP). Эта идея была проверена численными оценками, в которых энергия взаимодействия, полученная методом ССП и исправленная процедурой FCP, значительно отличалась от энергии Хартри–Фока, вычисленной с относительно большим базисным набором.

Хороший теоретический аргумент против этого возражения был представлен Гутовским с соавт. [217]. Они указали на то, что в расчетах идеально следовало бы использовать *полный* базисный набор. Последний может быть центрирован в произвольной точке пространства либо построен из двух неполных базисных наборов, центрированных в различных точках. В любом случае полный базисный набор может быть использован для вычисления точной энергии димера AB и мономеров A и B . В этом случае принцип Паули может быть применен для димера и составляющих его мономеров независимым образом; он не может в такой конструкции запретить электронам изолированных мономеров занимать “ложные” орбитали другого мономера, занятые в димере.

Оригинальная CP (FCP) и альтернативная (VCP) процедуры были численно изучены и проанализированы в работах [217–219]. Детальное обсуждение этого исследования, а также проблемы вычисления суперпозиционной ошибки базисного набора в целом представлено в двух обширных обзорах Дуиневельдта с соавт. [220, 221]. Сравнение свободной от суперпозиционной ошибки энергии взаимодействия, определенной методом SAPT, с энергией взаимодействия, скорректированной на энергию BSSE методом уравнивания для нескольких ван-дер-ваальсовых комплексов, продемонстрировало, что результаты, полученные для разных базисных наборов, хорошо согласуются между собой. Эти исследования привели к выводу, что гипотеза о переоценке не верна и процедура уравнивания хорошо обоснована.

Дополнительное подтверждение достоверности процедуры CP было получено Майером и Валироном [222] в вычислениях, свободных от суперпозиционной ошибки базисного набора в *приближении химического оператора Гамильтона* (СНА) с использованием теории возмущений Мёллера–Плессе во втором порядке. Концепция СНА была предложена в 1983 г. Майером [223] и затем была реализована в ряде различных вычислительных схем [224–226, 222]. Основная идея СНА заключается в выделении эффектов BSSE до вычисления энергии взаимодействия. При использовании формализма вторичного квантования в неортогональном базисном наборе гамильтониан взаимодействия разделяется на уравнивающую поправку и свободный от суперпозиционной ошибки базисного набора вклад. Это позволяет получить свободную от BSSE волновую функцию, которая затем используется для вычисления энергии взаимодействия, свободной от BSSE, как среднее значение стандартного адиабатического гамильтониана. Как показано в работе [222], энергия взаимо-

действия, полученная методом СНА МР2, не содержащая суперпозиционную ошибку базисного набора, находится в хорошем согласии с результатами, которые дает обычное применение процедуры уравнивания к супермолекулярной энергии МР2 для ван-дер-ваальсовых димеров и некоторых комплексов, связанных водородной связью.

Тем не менее статьи с критикой метода уравнивания публиковались и далее, см., например, работы [227–231]. Причины критики заключаются в неполноте использованных наборов базисных функций, которые помимо суперпозиционной базисной ошибки обладают и другими недостатками, обусловленными этой неполнотой. Поэтому устранение суперпозиционной ошибки в случае неполного набора базисных функций не всегда превращает его в набор, адекватный описанию природы взаимодействий. Например, использование недостаточно полного базисного набора с применением процедуры уравнивания может приводить к значительным ошибкам в энергии непосредственного электростатического взаимодействия; так, дипольные моменты мономеров могут измениться в результате процедуры уравнивания [114, 221]. Это объясняет то, что основные претензии к процедуре СР относятся к вычислениям для комплексов с водородными связями, в которых электростатическое взаимодействие играет доминирующую роль, например в $(\text{HF})_2$ [216], $(\text{HF})_3$ [231] и других системах с водородными связями [229]. С другой стороны, большинство точных подтверждений адекватности процедуры уравнивания [217–219] были выполнены для систем из взаимодействующих сферических атомов, таких как He_2 или He-Li^+ , не обладающих мультипольными моментами.

В случае, когда энергия взаимодействия, вычисленная с использованием процедуры уравнивания, неудовлетворительна, следует для начала расширить используемый набор базисных функций, а не пытаться вводить различные поправки к процедуре СР. Для больших и хорошо сбалансированных базисных наборов вычисленная энергия взаимодействия с поправкой на СР-процедуру близка к энергии, полученной в полном базисном наборе.

Тщательное изучения зависимости величины суперпозиционной ошибки базисного набора от расширения базисного набора в рамках приближения ССП и с учетом электронной корреляции для комплексов с водородной связью было сделано в работах [232–235]. Энергия в приближении базисного предела была получена методом непосредственного учета линейной корреляции R12 [236–238] (см. П3.2.2.1). В этом приближении межэлектронное расстояние r_{12} включено непосредственно в представление волновой функции, как это и требуется для удовлетворения условию кулоновского каспа, что позволяет получать корреляционную энергию близкой к значению, полученному в приближении полного базисного набора, когда базисная суперпозиционная ошибка отсутствует. В этом случае сходимость к пределу полного базисного набора для расчетов, использующих базисные наборы aug-cc-pVXZ [195], имеет следующий вид [239]:

$$\Delta E^{corr}(X) = \Delta E_{lim}^{corr} + AX^{-3}. \quad (3.164)$$

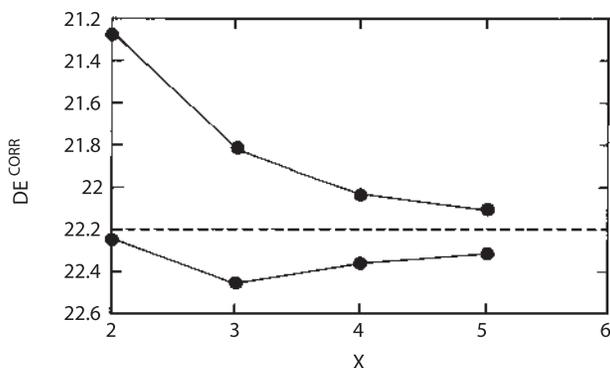


Рис. 3.5. Зависимость корреляционных вкладов в энергию системы $(\text{H}_2\text{O})_2$, полученных методом MP2 [233] с учетом (верхняя кривая) и без учета (нижняя кривая) суперпозиционной ошибки, от числа X , определяющего размер базисного набора aug-cc-pVXZ. Горизонтальной пунктирной линией показано значение энергии в базисном пределе, полученное линейным методом R12 (энергия в мХартри).

Основные результаты работ [232–235] можно систематизировать следующим образом:

а) Оценки энергии системы, полученные как с учетом поправки CP, так и без нее, сходятся к одному и тому же значению в базисном пределе, хотя и с различных сторон (см. рис. 3.5).

б) Для всех рассмотренных комплексов вклад суперпозиционной ошибки в ту часть энергии взаимодействия, которая вычисляется методом ССП, существенно меньше, чем в ту часть, которая представлена корреляционной составляющей.

в) Как отмечено в работе [233], зависимость вклада корреляционной составляющей, вычисленной с поправкой CP, от размера базисного набора всегда монотонная и гладкая, тогда как без учета поправки такая зависимость всегда немонотонна.

г) Несмотря на несистематическое поведение неисправленного корреляционного вклада, он приближается к базисному пределу так же или даже лучше по точности, чем корреляционная энергия, исправленная согласно процедуре уравнивания. Неисправленный вклад корреляционной энергии, вычисленный с помощью теории возмущений Мёллера–Плессе во втором порядке с использованием базисного набора aug-cc-pVDZ близок к значению, полученному в пределе базисного набора. Это вызвано удачной компенсацией суперпозиционной ошибки базисного набора и ошибки, вызванной неполным описанием кулоновского взаимодействия, имеющих разные знаки.

Таким образом, хотя процедура уравнивания устраняет суперпозиционную ошибку, в системах с сильными электростатическими взаимодействиями, например в комплексах с водородной связью, подобная процедура может ухудшить результаты, поскольку ошибка BSSE и ошибка, обусловленная неадекватным описанием кулоновского взаимодействия, имеют противоположные знаки. В этом случае лучше использовать значения энергии взаимодействия без учета поправки на суперпозиционную ошибку. Последнее в особенности справедливо для расчетов, выполненных с базисным набором aug-cc-pVDZ.

Однако адекватность значений, полученных в вычислениях без процедуры уравнивания, будет всегда сомнительна в случае присутствия существенной суперпозиционной ошибки. В комплексах, состоящих из атомов с замкнутыми электронными оболочками, например ван-дер-ваальсовых димерах, прямые электростатические взаимодействия пренебрежимо малы, и учет суперпозиционной ошибки на основе процедуры уравнивания всегда улучшает значения энергии взаимодействия.

3.2.2.3 Теория функционала плотности

В последние 15 лет подходы на основе теории функционала плотности (DFT, см. ПЗ.2.2.4) широко использовались в атомной и молекулярной физике, а также физике твердого тела. Это связано с возможностью использовать метод функционала плотности DFT для больших многоэлектронных систем без значительных затрат вычислительных ресурсов. Само приближение основано на одноэлектронных уравнениях Кона–Шэма, которые похожи на одноэлектронные уравнения Хартри–Фока, но отличаются от них наличием специфического обменно-корреляционного потенциала, благодаря которому уравнения Кона–Шэма учитывают некоторые эффекты электронной корреляции, в отличие от уравнения Хартри–Фока.

Переход от приближения локальной спиновой плотности (LSDA) к градиентно-исправленному обменному и корреляционному функционалам позволил существенно улучшить точность метода DFT. Среди широко используемых градиентно-исправленных функционалов наиболее известными являются обменный функционал Бекке [240], обозначаемый как B88 или B, и корреляционные функционалы Ли–Янга–Парра (LYP) [241] и Пердью–Вонга (PW91) [242]. Позднее очень популярными стали гибридные функционалы, сочетающие в себе обменные функционалы Хартри–Фока и DFT [243, 244], а именно V3PW91 и V3LYP; эти и некоторые другие современные функционалы рассмотрены в приложении ПЗ.2.2.4.

Раннее применение методов DFT для описания межмолекулярных взаимодействий обсуждается в гл. 3 книги автора [18]. Здесь мы рассмотрим результаты, полученные за последние 20 лет. Результаты многочисленных исследований, выполненных за этот период, показали, что градиентно-исправленные версии DFT хорошо воспроизводят положение глобального минимума на поверхностях потенциальной энергии и дают разумные оценки энергии связыва-

ния для различных классов атомных и молекулярных комплексов в основных электронных состояниях [245–253].

Систематическое сравнительное исследование различных вариантов градиентно-исправленных функционалов плотности при расчетах структурных, энергетических и магнитных свойств кластеров $(\text{HF})_n$, $n = 1-6$, было выполнено Маеркером с соавт. [252]. Было найдено, что гибридные приближения (в частности, B3LYP) позволяют получать достаточно полезные результаты, хотя в целом точность полученных оценок хуже чем в случае использования метода MP2 с большими базисными наборами. С другой стороны, вычислительные затраты при расчетах методом MP2 очень быстро растут с ростом размера кластера.

Хэнди с соавт. [253] построил полную шестимерную поверхность потенциальной энергии для димера молекулы воды при помощи гибридного B3PW91 функционала с одним параметром, подобранным так, чтобы правильно воспроизвести расстояние R_{OO} . Полученные структурные параметры для равновесной конфигурации и конфигурации переходного состояния находятся в хорошем согласии с данными неэмпирического расчета, тогда как величина энергии связывания и высота барьера были слегка заниженными.

Другим, даже более впечатляющим примером, демонстрирующим возможность полуэмпирического гибридного функционала давать результаты, близкие к данным неэмпирических методов, является использование предложенного Бекке десятипараметрического гибридного функционала [244, 254]. Параметры функционала подгонялись по точным термодимическим данным, см. [254], что обеспечило очень хорошее согласие с экспериментальными данными по теплотам образования 148 молекул (так называемый расширенный G2 пробный набор соединений [255], предложенный для проверки результатов неэмпирических расчетов группой Попла).

Но полуэмпирические функционалы, параметризованные по определенным классам молекул, не являются универсальными (что характерно для любых полуэмпирических методов). Гибридный потенциал, полученный в работе [253] для системы $(\text{H}_2\text{O})_2$, был проверен в работе [256], и оказалось, что для комплекса $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ такой функционал дает худшие результаты по сравнению со стандартными гибридными функционалами.

Как было показано в работе [256], современные гибридные функционалы позволяют получать адекватное описание поверхностей потенциальной энергии для многоатомных соединений только в случаях сильно связанных ионных комплексов с водородной связью, как то имеет место в случае $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Для других изученных систем, включая $(\text{H}_2\text{O})_2$, вычисления методом DFT не позволяют получать правильную угловую зависимость поверхности потенциальной энергии, полученную методом CCSD(T). Отметим, что для приближений локальной плотности (LDA) давно известно, что их использование не позволяет получать правильное описание анизотропных эффектов, см., например, работу [257]. При рассмотрении ван-дер-ваальсовых комплексов неправильные результаты получаются не только для угловой зависимости, но и для дру-

гих характеристик потенциальных поверхностей. Так, для типичного ван-дер-ваальсового комплекса $\text{He}-\text{CO}_2$ ни один из использованных гибридных функционалов не воспроизводит минимум на поверхности потенциальной энергии этой слабосвязанной системы. Это легко понять, поскольку связывание в таких системах обеспечивается дисперсионными силами. В работе Кона с соавт. [258] отмечено, что наиболее часто используемые градиентные методы функционала плотности, разработанные в приближении неоднородного электронного газа, не могут отобразить существенную часть ван-дер-ваальсовой энергии.

Как было показано в разд. 2.2.1, дисперсионные силы обусловлены только электронной корреляцией и на больших межмолекулярных расстояниях энергия дисперсионного взаимодействия совпадает с энергией электронной корреляции, что продемонстрировано в табл. 3.7. Вообще говоря, нельзя заключить *a priori*, что нелокальные градиентно-исправленные функционалы не могут учитывать, хотя бы частично, дисперсионные взаимодействия. Это может быть показано только непосредственными вычислениями.

В середине 1990-х гг. такие исследования были выполнены Кристьяном совместно с Пулаи [259] и Перез-Джорданом совместно с Бекке [260] для “классических” ван-дер-ваальсовых димеров: He_2 , Ne_2 , Ar_2 и некоторых гетероатомных димеров, составленных из этих атомов. Было показано, что расчеты с использованием градиентно-исправленных BLYP, BPW91 и гибридного B3PW91 функционалов дают чисто отталкивательные потенциальные кривые. Только использование так называемого “половина-на-половину” функционала Бекке [261] позволяет получить некоторое связывание, хотя и с существенно заниженным значением энергии диссоциации.

Отсутствие дисперсионной энергии в формализме функционала плотности на более грубом уровне приближения локальной плотности было известно гораздо раньше. Такое положение побудило ряд авторов ввести поправку на дисперсионное взаимодействие непосредственно в функционал; первые шаги в этом направлении описаны в работах [263, 264]. Недавно Джантурко с соавт. использовал метод функционала плотности для определения термодинамических свойств смесей $\text{CO}-\text{He}$ [265] и изучения межмолекулярных взаимодействий в довольно больших кластерах состава $\text{CO}(\text{He})_n$, где n достигает 12 [266]. Для этого к “половина-на-половину” функционалу Бекке [261] был добавлен вклад для описания дальнедействующего дисперсионного взаимодействия, который был взят из предшествующих работ Пердью и Пака [267]. Этот вклад представлен в виде суммы трех слагаемых:

$$V_{disp}(\theta, R) = \frac{C_6(\theta)}{R^6} + \frac{C_7(\theta)}{R^7} + \frac{C_8(\theta)}{R^8}, \quad (3.166)$$

причем значения C_6 , C_7 и C_8 были получены из расчетов взаимодействия молекулы CO со всеми инертными газами.

Между тем интенсивные исследования в области создания новых эффективных функционалов продолжались. В 1998 г. Адамо и Барроне [268] предложили новый обменно-корреляционный функционал MPWPW (краткое описание этого и упомянутых ниже функционалов представлено в разд. ПЗ.2.2.4).

Этот функционал позволяет воспроизводить с хорошей точностью энергии связывания в ван-дер-ваальсовом димере Ne_2 , но переоценивает значение энергии связывания в Ne_2 . В этом же году Хампрехт с соавт. [269] произвел перепараметризацию гибридного функционала Бекке 97 [244], предложив два новых обменно-корреляционных функционала, известных в литературе как B97-1 и B97-2. Использование функционала B97-1 для описания ван-дер-ваальсовых комплексов дало наилучшие результаты среди всех других приближений метода функционала плотности [270].

В 2003 г. Тао, Пердью, Староверов и Скусерия [271] предложили неэмпирический обменно-корреляционный функционал, основанный на *приближении метаобобщенного градиента* (meta-GGA). TPSS функционал (обозначенный по фамилии авторов) был проверен на расчетах молекул, твердых тел и твердых поверхностей [272, 273] и показал одинаковую точность при расчете различных свойств и систем.

Несколько достаточно точных гибридных функционалов было получено в 2004 г. Гибридный функционал X3LYP, предложенный в 2004 г. Ксу и Годдардом [274, 275], является более точным, чем распространенный функционал B3LYP, и позволяет получать стабильные ван-дер-ваальсовые комплексы. Трулар с соавт. [276, 277] также предложили новые функционалы MPW1B95 и MPWB1K. Параметры MPW1B95 были подобраны для воспроизведения термодимических данных, а функционал MPWB1K оптимизирован по кинетическим данным [276] и предназначен для вычисления высот барьеров, поиска седловых точек и воспроизведения других особенностей поверхности потенциальной энергии.

Недавно Жао и Трулар [270] провели тестирование 44 различных функционалов, используя четыре набора данных по комплексам с водородной связью, комплексам с переносом заряда, системам с дипольным связыванием и слабосвязанным системам. Для слабосвязанных систем (где основной вклад вносят дисперсионные взаимодействия) наилучшее описание достигалось при использовании функционала B97-1 [269]; в целом же наилучшее описание для всех четырех типов взаимодействий дал функционал MPWB1K [276].

Несмотря на то что новые гибридные функционалы предсказывают стабильность ван-дер-ваальсовых комплексов, точность в оценке энергии связывания не может считаться удовлетворительной. В случае наиболее точного функционала B97-1 средняя ошибка для девяти слабосвязанных систем составила около 40% [270]. Два следующих по точности описания функционала, MPWB1K и MPW1B95, характеризуются средней ошибкой между 50% и 40%. Поэтому сделанный в 2002 г. Моуриком и Гданитцем в критическом обзоре [278] вывод о том, что современное состояние методов DFT не позволяет получать хорошие количественные оценки для дисперсионных эффектов, остается пока справедливым¹⁾.

¹⁾ Как мне недавно сообщил Д. Трулар, им с сотрудниками получены функционалы плотности для биологических систем, дающие результаты более точные, чем расчет методом MP2 [286, 287]. — *Прим. автора к русскому изданию.*

Все примеры применения приближений теории функционала плотности, обсуждавшиеся выше, относились к системам с невырожденным основным состоянием. До сих пор является проблематичным описание возбужденных электронных состояний с помощью метода DFT, хотя работы в этом направлении продолжаются [279–281]. С другой стороны, возбужденные состояния зачастую являются вырожденными, а описание таких состояний с помощью метода DFT является неразрешимой проблемой. Как хорошо известно, адиабатическое приближение верно только в случае невырожденных электронных состояний, см. разд. ПЗ.1; оно неприменимо в случае вырожденных или квазивырожденных состояний. В этом случае электронное и ядерное движение нельзя разделить, поскольку вкладом от электронно-ядерного взаимодействия в связанных уравнениях (ПЗ.13) уже нельзя пренебречь и эти недиагональные вклады не могут быть описаны только при помощи электронной плотности. Как было показано Берсукером [282], известные на сегодняшний день версии DFT не могут применяться для описания вырожденных или квазивырожденных состояний¹⁾.

Необходимо упомянуть также о том, что в рамках формализма теории функционала плотности пространственная и спиновая структура мультиплета не может быть вычислена непосредственно. Существующие подходы для описания мультиплетных структур [283, 284] выходят за рамки формализма DFT и не являются строго обоснованными. Этот недостаток метода DFT следует из инвариантности волновой функции относительно пространственной и перестановочной симметрии, описывающей квантовое состояние системы. В частности, выражение для электронной плотности не зависит от значения полного спина системы S [285], который взаимнооднозначно связан с перестановочной симметрией координатной волновой функции, см. обсуждение в конце разд. ПЗ.2.2.4 (см. также примечание на этой странице). По этой причине при описании магнитных свойств системы методы DFT необходимо использовать очень осторожно.

Литература

1. M. Abramowitz and I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover Publ., New York, 1965.
2. M.E. Rose, *J. Math. Phys.* **37**, 215 (1958).
3. U. Fano and G. Racah, *Irreducible Tensorial Sets*, Academic Press, New York, 1959.
4. B.C. Carlson and G.S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **44**, 626 (1950).

¹⁾ Проблемы, возникающие при расчетах методом функционала плотности вырожденных состояний, а также состояний с нулевым полным спином, $S \neq 0$, подробно обсуждаются в работах автора [288, 289]. — *Прим. автора к русскому изданию.*

5. A.T. Amos and R.J. Crispin, in *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, eds. H. Eyring and D. Henderson, Academic Press, New York, 1976, Vol. 2, pp. 2-66.
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*. – М.: Наука, 1974.
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Механика*. – М.: Наука, 1973.
8. M.E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley & Sons, New York, 1957.
9. A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1957. (А. Эдмондс, в сб. «Деформация атомных ядер». – М.: ИЛ, 1958).
10. D.M. Brink and G.R. Satchler, *Angular Momentum*, Third Edition, Clarendon Press, Oxford, 1993.
11. H.B. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
12. A.D. Buckingham, *Disc. Faraday Soc.* II, **40**, 232 (1965).
13. A.D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
14. R.T. Pack, *J. Chem. Phys.* **64**, 1659 (1976).
15. H.N.W. Lekkerkerker, P. Coulon, and R. Luycckx, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **9**, 1328 (1977).
16. P. Isnard, D. Robert, and L. Calatry, *Mol. Phys.* **31**, 1789 (1976).
17. F. Mulder, G. Van Dijk, and C. Huiszoon, *Mol. Phys.* **38** 577 (1979).
18. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. – М.: Наука, 1982.
19. P.D. Robinson, *Proc. Phys. Soc. (London)* **78**, 537 (1961).
20. P.R. Certain and W. Byers Brown, *Int. J. Quant. Chem.* **6**, 131 (1972).
21. R. Ahlrichs and P. Claverie, *Int. J. Quant. Chem.* **6**, 1001 (1972).
22. W. Kołos, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **8**, 241 (1974).
23. W. Kołos, *Int. J. Quant. Chem.* **9**, 133 (1975).
24. R.J. Buehler and J.O. Hirschfelder, *Phys. Rev.* **83**, 628 (1951); *Ibid* **85**, 149 (1952).
25. A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, F. Mulder, and R.M. Berns. *Van der Waals Systems*, Topics Curr. Chem., Springer-Verlag, Berlin, 1980.
26. A. Dalgarno and J.T. Lewis, *Proc. Phys. Soc. (London)* **69**, 57 (1956).
27. G.P. Arrighini, F. Biondi, and C. Guodotti, *Mol. Phys.* **26**, 1137 (1973).
28. J.F. Bukta and W.J. Meath, *Mol. Phys.* **27**, 1235 (1974).
29. R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta*, **41**, 7 (1976).
30. F.C. Brooks, *Phys. Rev.* **86**, 92 (1952).
31. A. Dalgarno and A.L. Stewart, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **238**, 276 (1956).
32. R.N. Young, *Int. J. Quant. Chem.* **9**, 47 (1975).
33. A. Erdélyi, *Asymptotic Expansions*, Dover Publ., New York, 1956.
34. A. Dalgarno and N. Lynn, *Proc. Phys. Soc. (London)* **70**, 223 (1957).
35. J.G. Kirkwood, *Zs. f. Phys.* **65**, 209 (1930).
36. J.O. Hirschfelder, W. Byers Brown, and S.T. Epstein, *Adv. Quant. Chem.* **1**, 255 (1964).
37. L.C. Cusachs, *Phys. Rev.* **125**, 561 (1962).
38. H. Kreek and W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* **50**, 2289 (1969).
39. T.R. Singh, H. Kreek, and W.J. Meath, *J. Chem. Phys.* **52**, 5565 (1970).
40. K.C. Ng, W.J. Meath, and A.R. Allnatt, *Mol. Phys.* **32**, 177 (1976); *Ibid* **38**, 449 (1979).
41. A. Koide, W.J. Meath, and A.R. Allnatt, *Chem. Phys.* **58**, 105 (1981).
42. P.J. Knowles and W.J. Meath, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 164 (1986).

43. P.J. Knowles and W.J. Meath, *Mol. Phys.* **59**, 965 (1986); *Ibid.* **60**, 1143 (1987).
44. R.J. Wheatley and W.J. Meath, *Mol. Phys.* **80**, 25 (1993).
45. R. Ahlrichs, R. Penco, and G. Scoles, *Chem. Phys.* **19**, 119 (1977).
46. K.T. Tang and J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
47. J. Hernández-Cobos, I.G. Kaplan, and J.N. Murrell, *Mol. Phys.* **92**, 63 (1997).
48. I.G. Kaplan, J.N. Murrell, S. Roszak, and J. Leszczynski, *Mol. Phys.* **100**, 843 (2002).
49. G.G. Hall, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 501 (1973).
50. A.D. Tait and G.G. Hall, *Theoret. Chim. Acta* **31**, 311 (1973).
51. L.L. Shipman, *Chem. Phys. Lett.* **31**, 361 (1975).
52. A.T. Amos and J.A. Joffe, *Theoret. Chim. Acta* **40**, 221 (1975).
53. F. Mulder, J.F. Tomas, and W.J. Meath, *Mol. Phys.* **41**, 249 (1980).
54. G.G. Hall and D. Martin, *Theoret. Chim. Acta* **59**, 281 (1981).
55. L. Salem, *Mol. Phys.* **3**, 441 (1962).
56. R. Bonaccorsi, R. Cimiraaglia, E. Scrocco, and J. Tomasi, *Theoret. Chim. Acta* **33**, 57 (1974).
57. A.T. Amos and R.J. Crispin, *Mol. Phys.* **31**, 147, 159 (1976).
58. W.A. Sokalski and R.A. Poirier, *Chem. Phys. Lett.* **98**, 86 (1983).
59. A.J. Stone and M. Alderton, *Mol. Phys.* **56**, 1047 (1985).
60. F. Vigne-Maeder and P. Clavérie, *J. Chem. Phys.* **88**, 4934 (1988).
61. C.R. Le Sauer and A.J. Stone, *Mol. Phys.* **78**, 1267 (1993).
62. J.G. Angyán, G. Jansen, M. Loos, C. Hättig, and B.A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 267 (1994).
63. G. Jansen, C. Hättig, B.A. Hess, and J.G. Angyán, *Mol. Phys.* **88**, 69 (1996).
64. C. Hättig, G. Jansen, B.A. Hess, and J.G. Angyán, *Mol. Phys.* **91**, 145 (1997).
65. Бейдер Р., *Атомы в молекулах. Квантовая теория..* – М.: Мир, 1995.
66. R.W.F. Bader, *Chem. Rev.* **91**, 893 (1991).
67. R.J. Wheatley, *Mol. Phys.* **79**, 597 (1993).
68. R.J. Wheatley and J.B.O. Mitchell, *J. Comput. Chem.* **15**, 1187 (1994).
69. P. Claverie, *Int. J. Quant. Chem.* **5**, 273 (1971).
70. I.G. Kaplan in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, ed. S. Wilson, Wiley & Sons, Chichester, 2003, Vol.2, Chapter 2.
71. I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **89**, 268 (2002).
72. H.N.W. Lekkerkerker and W.G. Laidlaw, *J. Chem. Phys.* **52**, 2953 (1970)
73. R. Eisenschitz and F. London, *Zs. f. Phys.* **60**, 491 (1930).
74. J.O. Hirschfelder and R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **45**, 2188 (1966).
75. J.O. Hirschfelder, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 326, 363 (1967).
76. A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **47**, 3649 (1967).
77. J.N. Murrell and G. Shaw, *J. Chem. Phys.* **46**, 1768 (1967).
78. J.I. Musher and A.T. Amos, *Phys. Rev.* **164**, 31 (1967).
79. A.T. Amos and J.I. Musher, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 721 (1969).
80. B. Kirtman and R.L. Mowery, *J. Chem. Phys.* **55**, 1447 (1971).
81. T.J. Venanzi and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **59**, 523 (1973).
82. D.J. Klein, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **4**, 271 (1971).
83. F.A. Matsen and B.R. Junker, *J. Phys. Chem.* **75**, 1878 (1971).
84. D.M. Chipman, J.D. Bowman, and J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **59**, 2830 (1973).
85. R. Peierls, *Proc. Roy. Soc.(London) A* **333**, 157 (1973).
86. B. Jeziorski and W. Kotos, *Int. J. Quantum Chem.* **12**, Suppl.1, 91 (1977).

87. B. Jeziorski and K. Szalewicz, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P. von R. Schleyer, Wiley & Sons, Chichester, 1998, Vol.2, 1376-1398.
88. B. Jeziorski and K. Szalewicz, in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, ed. S. Wilson, Wiley & Sons, Chichester, 2003, Vol.3, Chapter 9.
89. S.T. Epstein and R.E. Johnston, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 602 (1968).
90. A.T. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 587 (1970).
91. W.H. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1093 (1974).
92. N. Suzuki and Y.J. I'Haya, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 666 (1975).
93. D.M. Chipman, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 147 (1976).
94. D.M. Chipman, *J. Chem. Phys.* **66**, 1830 (1977).
95. W.H. Adams and E.E. Polymeropoulos, *Phys. Rev. A* **17**, 11 (1978).
96. E.E. Polymeropoulos and W.H. Adams, *Phys. Rev. A* **17** 18, 23 (1978).
97. W. Kutzelnigg, *Chem. Phys.* **28**, 293 (1978).
98. W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **73**, 343 (1980).
99. B. Jeziorski, K. Szalewicz, and G. Chałasiński, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 271 (1978).
100. S. Rybak, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **95**, 6576 (1991).
101. K. Szalewicz and B. Jeziorski, *Mol. Phys.* **38**, 191 (1979).
102. R. Moszynski, S.N. Cybulski, G. Chałasiński, *J. Chem. Phys.* **100**, 4998 (1994).
103. E.M. Mas, K. Szalewicz, R. Bukowski, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **107**, 4207 (1997).
104. R. Moszynski, P.E.S. Wormer, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **102**, 8385 (1995).
105. P. Jankowski and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **108**, 3554 (1998).
106. G. Murdachaew, A.J. Misquitta, R. Bukowski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **114**, 764 (2001).
107. R. Moszynski, P.E.S. Wormer, and A. van der Avoird, in *Computational Molecular Spectroscopy*, eds. P. Jensen and P. Bunker, Wiley & Sons, New York, 2000, 69-108.
108. R. Bukowski, K. Szalewicz and C. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A* **103**, 7322 (1999).
109. G. Chałasiński and M.M. Szcześniak, *Chem. Rev.* **100**, 4227 (2000).
110. W.N. Adams, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 472 (1994).
111. W.N. Adams, *Int. J. Quant. Chem.* **60**, 273, 1279 (1996).
112. M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. der Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
113. G. Chałasiński and M.M. Szcześniak, *Mol. Phys.* **63**, 205 (1988).
114. G. Chałasiński and M.M. Szcześniak, *Chem. Rev.* **94**, 1723 (1994).
115. R.E. Makinson and J.S. Turner, *Proc. Phys. Soc. (London)* **66**, 857 (1953).
116. R.M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954).
117. P.R. Certain, J.O. Hirschfelder, W. Kołos, and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **49**, 24 (1968).
118. S.T. Epstein and J.N. Karl, *J. Chem. Phys.* **44**, 4347 (1966).
119. E. Cordinaldesti, *Nuovo Cim.* **25**, 1190 (1962), *Ibid.*, **30**, 105 (1963).
120. L. Jansen, *Phys. Rev.* **162**, 63 (1967).
121. L. Jansen and L. Lombardi, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 417 (1967).
122. W. Byers Brown, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 105 (1968).
123. L. Piela, *Int. J. Quant. Chem.* **5**, 85 (1971).
124. E.E. Polymeropoulos, J. Brickmann, L. Jansen, and R. Block, *Phys. Rev. A* **30**, 1593 (1984).
125. J.Juanós i Timoneda and K.L.C. Hunt, *J. Chem. Phys.* **84**, 3954 (1986).

126. M.V. Basilevsky and M.M. Berenfeld, *Int. J. Quantum Chem.* **23**, 555 (1972).
127. J.F. Gouyet, *J. Chem. Phys.* **59**, 4637 (1973); *Ibid.*, **60**, 3690 (1974).
128. V. Kvasnička, V. Laurinc, and I. Hubač, *Phys. Rev. A* **10**, 2016 (1974).
129. J.P. Daudey, P. Claverie, and J.P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.* **8**, 1 (1974).
130. P.R. Surjan, I. Mayer, and I. Lukovits, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 538 (1985).
131. P.R. Surjan and I. Mayer, *Theochem* **72**, 47 (1991).
132. C. Møller and M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 611 (1934).
133. K.A. Bruckner, *Phys. Rev.* **97**, 1353 (1953); *Ibid.* **100**, 361 (1955).
134. J. Goldstone, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **239**, 267 (1957).
135. M.P. Kelly, *Phys. Rev.* **131**, 684 (1963); *Ibid.* **144**, 39 (1966).
136. N.H. March, W.H. Young, and S. Sampanthar, *The Many-body Problem in Quantum Mechanics*, Cambridge University Press, London, 1967.
137. R.J. Bartlett and D.H. Silver, *J. Chem. Phys.* **62**, 3258 (1974).
138. R.J. Bartlett and D.H. Silver, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **9**, 183 (1975).
139. J.A. Pople, J.S. Binkley, and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
140. S. Wilson and D.H. Silver, *Phys. Rev. A* **14**, 1949 (1976).
141. R. Krishnan, M.J. Frish, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 4244 (1980).
142. F.-M. Tao and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **103**, 950 (1995).
143. F.-M. Tao and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **101**, 1129 (1994).
144. F.-M. Tao, S. Drucker, R.C. Cohen, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **101**, 8680 (1994).
145. I.G. Kaplan, S. Roszak, and J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* **113**, 6245 (2000).
146. I.G. Kaplan, J.N. Murrell, S. Roszak, and J. Leszczynski, *Mol. Phys.* **100**, 843 (2002).
147. I.G. Kaplan, S. Roszak, and J. Leszczynski, *Adv. Quant. Chem.* **40**, 287 (2001).
148. C.C. Diaz, I.G. Kaplan, and S. Roszak, *J. Mol. Modeling* **11**, 330 (2005).
149. P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **100**, 151 (1983).
150. S. Saebø and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **86**, 914 (1987).
151. S. Saebø, W. Tong, and P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **98**, 2170 (1993).
152. A. El Azhary, G. Rauhut, P. Pulay, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **108**, 5185 (1998).
153. G. Rauhut, P. Pulay, and H.-J. Werner, *J. Comput. Chem.* **18**, 1241 (1998).
154. G. Hetzer, P. Pulay, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 143 (1998).
155. M. Schütz, G. Rauhut, and H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5997 (1998).
156. N. Runeberg, M. Schütz, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **110**, 7210 (1999).
157. S. Fomine, M.A. Tlenkopatchev, S. Martínez, and L. Fomina, *J. Phys. Chem. A* **106**, 3941 (2002).
158. A. Reyes, M.A. Tlenkopatchev, L. Fomina, P. Guadarrama, and S. Fomine, *J. Phys. Chem.* **107**, 7027 (2003).
159. G. Chałasiński, S.M. Cybulski, and M.M. Szcześniak, *J. Chem. Phys.* **92**, 2481 (1990).
160. M.M. Szcześniak and G. Chałasiński, *J. Mol. Str. (Theochem)* **261**, 37 (1992).
161. B. Kukawska-Tamawska, G. Chałasiński, and K. Olsewski, *J. Chem. Phys.* **101**, 4964 (1994).
162. W. Kołos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964); *Ibid.* **43**, 2429 (1965); *Ibid.* **49**, 404 (1968).
163. W. Kołos and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98**, 3960 (1993).
164. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1851 (1993); *Ibid.* **103**, 1792 (1995).
165. J. Rychlewski, *Adv. Quant. Chem.* **31**, 173 (1999).

166. E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **46**, 3842, 3851 (1967); *Ibid.* **47**, 2323 (1967).
167. K. Morokuma and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **48**, 3275 (1968).
168. R.F.W. Bader and R.A. Gangi, in *Theoretical Chemistry (A Review of The Recent Literature)*, Burlington House, London, 1975, vol. 2.
169. P. Schuster, W. Jakubetz, and W. Marius, *Top. Curr. Chem.*, **60**, 1 (1975).
170. P. Schuster, in *The Hydrogen Bond, Recent Developments in Theory and Experiments*, eds. P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy, North Holland, Amsterdam, 1976, p. 25.
171. A.J. Duke and R.F.W. Bader, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 631 (1971).
172. A. Rauk, L.C. Allen, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **52**, 4133 (1970).
173. S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
174. R.K. Nesbet, *Phys. Rev.* **122**, 1497 (1961).
175. P.-O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
176. S. Rothenberg and H.F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 565 (1971).
177. S.V. O'Neil, P.K. Pearson, H.F. Schaefer, and C.F. Bender, *J. Chem. Phys.* **58**, 1126 (1973).
178. A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **41**, 2600 (1964).
179. H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4761 (1974).
180. P. Bertocini and A.C. Wahl, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 991 (1970).
181. P. Bertocini and A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **58**, 1259 (1973).
182. A.F. Wagner, G. Das, and A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **60**, 1885 (1974).
183. W.J. Stevens, A.C. Wahl, M.A. Gardner, and A.M. Karo, *J. Chem. Phys.* **60**, 2195 (1974).
184. B.O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
185. H.-J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 1 (1987).
186. R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 63 (1987).
187. G.C. McBane and S.M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **110**, 11734 (1999).
188. M. Koch, B. Fernández, and J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **111**, 198 (1999).
189. B. Fernández, M. Koch, and J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **110**, 8525 (1999).
190. R. Prosmiti, C. Cunha, P. Villarreal, and G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **117**, 7017 (2002).
191. S. Lee, J. Romascan, P. Felker, T.B. Pedersen, B. Fernández, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **118**, 1230 (2003).
192. S. Lee, J. Chung, P. Felker, J.L. Cacheiro, B. Fernández, T.B. Pedersen, and H. Koch, *J. Chem. Phys.* **119**, 12256 (2003).
193. C.R. Munteance, J.L. Cacheiro, and B. Fernández, *J. Chem. Phys.* **120**, 9104 (2004).
194. D.E. Woon and T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
195. T.H. Dunning, Jr., K.A. Peterson, and D.E. Woon, *Basis Sets: Correlation Consistent Sets*, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P.v.R. Schleyer, Wiley & Sons, Chichester, 1998, pp. 88-115.
196. J. Paldus and X. Li, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 1 (1999).
197. X. Li and J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **115**, 5759 (2001).
198. I.G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, and O. Novaro, *Phys. Rev. A* **53**, 2493 (1996).
199. J.M. Standart and P.R. Certain, *J. Chem. Phys.* **83**, 3002 (1985).
200. N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.* **48**, 252 (1968).
201. H.B. Jansen and P. Ros, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 140 (1969).
202. S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
203. B. Liu and A.D. McLean, *J. Chem. Phys.* **59**, 4557 (1973).

204. A. Johansson, P. Kollman, and S. Rothenberg, *Theoret. Chim. Acta* **29**, 167 (1973).
205. M. Urban and P. Hobza, *Theoret. Chim. Acta*, **36**, 207, 215 (1975).
206. G.F.H. Dierksen, W.P. Kramer, and B.O. Roos, *Theoret. Chim. Acta* **36**, 249 (1975).
207. N.S. Ostlund and D.L. Merrifield, *Chem. Phys. Lett.* **39**, 612 (1976).
208. B. Jeziorski and M. van Hemert, *Mol. Phys.* **31**, 713 (1974).
209. H. Popkie, H. Kistenmacher, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **59**, 1325 (1973).
210. P.J. Fortune and R.P. Certain, *J. Chem. Phys.* **61**, 2620 (1974).
211. S. Simon, M. Duran, and J.J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.* **105**, 11024 (1996).
212. P. Hobza, O. Bludsky, and S. Suhai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3073 (1999).
213. F. Spiegelmann and J.P. Malrieu, *Mol. Phys.* **40**, 1273 (1980).
214. P.W. Fowler and P.A. Madden, *Mol. Phys.* **49**, 913 (1983).
215. B.H. Wells and S. Wilson, *Mol. Phys.* **50**, 1295 (1983).
216. D.W. Schwenke and D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **82**, 2418 (1985).
217. M. Gutowski, F. B. van Duijneveldt, G. Chałasiński, and L. Piela, *Mol. Phys.* **61**, 233 (1987).
218. S.M. Cybalski and G. Chałasiński, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 591 (1992).
219. M. Gutowski, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, and F.B. van Duijneveldt, *J. Chem. Phys.* **98**, 4728 (1993).
220. F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
221. F. B. van Duijneveldt, in *Molecular Interactions*, ed. S. Scheiner, Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 81-104.
222. I. Mayer and P. Valiron, *J. Chem. Phys.* **109**, 3360 (1998).
223. I. Mayer, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 341 (1983).
224. I. Mayer and P.R. Surjan, *Int. J. Quant. Chem.* **36**, 225 (1989).
225. P. Valiron, A. Vibók, and I. Mayer, *J. Comput. Chem.* **11**, 1 (1993).
226. I. Mayer and A. Vibók, *Mol. Phys.* **92**, 503 (1997).
227. J. Yang and N.R. Kestner, *J. Phys. Chem.* **95**, 9214, 9221 (1991).
228. J.E. Del Bene, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **26**, 527 (1992).
229. D. Feller, *J. Chem. Phys.* **96**, 6104 (1992).
230. J.J. Novoa, M. Planas, and M.-H. Whangbo, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 240 (1994).
231. K.R. Liedl, *J. Chem. Phys.* **108**, 3199 (1998).
232. J.C.C.M van Duijneveldt-van der Rijdt and F.B. van Duijneveldt, in *Theoretical Treatments of Hydrogen Bond*, ed. D. Hadży, Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 13-47.
233. A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, and P. Taylor, *J. Chem. Phys.* **111**, 9157 (1999).
234. S.S. Xantheas, C.J. Burnham, and R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **116**, 1493 (2002).
235. J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Ruijdt, W. T.M. Mooij, and F.B. van Duijneveldt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1169 (2003).
236. J. Noga, W. Klopper, and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 497 (1992).
237. H. Müller, W. Kutzelnigg, and J. Noga, *Mol. Phys.* **92**, 535 (1997).
238. W. Klopper in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P.v.R. Schleyer, Wiley & Sons, Chichester, 1998, pp.2351-2375.
239. A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, and A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 243 (1998).
240. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

241. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
242. J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, eds. P. Ziesche and H. Eschring, Akademik Verlag, Berlin, 1991.
243. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
244. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
245. T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
246. M. Kieninger and S. Suhai, *Int. J. Quant. Chem.* **52**, 465 (1994).
247. R. Santamaria, I.G. Kaplan, and O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 395 (1994).
248. C. Lee, C. Sosa, and J.J. Novoa, *J. Chem. Phys.* **103**, 4360 (1995).
249. R.G. Parr and W. Yang, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **46**, 701 (1995).
250. S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **102**, 4505 (1995).
251. H. Guo, S. Sirois, E. I. Proyanov, and D.R.Salahub, in *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*, ed. D. Hadzi, Wiley & Sons, Chichester 1997, pp. 49-74.
252. C. Maerker, P. von R. Schleyer, K.R. Liedl, T.-K. Ha, M. Quack, and M. A. Suhm, *J. Comput. Chem.* **16**, 1695 (1997).
253. D.K.W. Mok, N.C. Handy, and R.D. Amos, *Mol. Phys.* **92**, 667 (1997).
254. H.L. Schmider and A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **108**, 9624 (1998).
255. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106**, 1063 (1997).
256. A. Milet, T. Korona, R. Moszynski, and E. Kochanski, *J. Chem. Phys.* **111**, 7727 (1999).
257. D.J. Singh, K. Schwarz, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5349 (1992).
258. W. Kohn, Y. Meir, and D.E. Makarov, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4152 (1998).
259. S. Kristyan and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 175 (1994).
260. J. M. Pérez-Jordán and A.D. Becke, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 134 (1995).
261. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372 (1993).
262. R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
263. Y. S. Kim and R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **61**, 1(1974).
264. J.S. Cohen and R.T. Pack, *J. Chem. Phys.* **61**, 2372 (1974).
265. F.A. Gianturco, F. Paesani, M.F. Laranjeira, V. Vassilenko, M.A. Cuhno, A. G. Shashkov, and A.F. Zolotoukhina, *Mol. Phys.* **92**, 957 (1997); *Ibid.* **94**, 605 (1998).
266. F.A. Gianturco, M.Lewerenz, F.Paesani, and J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **112**, 2239 (2000).
267. G.A. Parker and R.T. Pack, *J. Chem. Phys.* **69**, 3268 (1978).
268. C.A. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
269. F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tezer, and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 6264 (1998).
270. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 415 (2005).
271. J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
272. V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
273. J.P. Perdew, J. Tao, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 6898 (2004).
274. X. Xu and W.A. Goddard, III, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **101**, 2673 (2004).
275. X. Xu and W.A. Goddard, III, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2305 (2004).
276. Y. Zhao, J. Lynch, and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 2715, 4786 (2004).
277. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6908 (2004).

278. T. van Mourik and R.J. Gdanitz, *J.Chem. Phys.* **116**, 9620 (2002).
279. K. Burke and E.K.U. Gross, in *Density Functionals: Theory and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1998, pp. 116-146.
280. M. Levy and A. Nagy, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4361 (1999).
281. A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4229 (2000).
282. I.B. Bersuker, *J. Comput. Chem.* **18**, 260 (1997).
283. T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
284. A. Nagy, *Phys. Reports* **298**, 1 (1998).
285. I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **89**, 268, (2002).
286. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2701 (2005).
287. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 289 (2007).
288. * I.G. Kaplan, *J. Mol. Struct.* **838**, 39 (2007).
289. * I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 2595 (2007).

НЕАДДИТИВНОСТЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

4.1 Физическая природа неаддитивности и определение многочастичных сил

Большинство физических законов, установленных для системы многих тел, аддитивны. Хорошо известными примерами являются закон Кулона

$$V = \sum_{a < b} \frac{q_a q_b}{r_{ab}} \quad (4.1)$$

и закон всемирного тяготения Ньютона

$$V = \gamma \sum_{a < b} \frac{m_a m_b}{r_{ab}} \quad (4.2)$$

где r_{ab} – расстояние между двумя взаимодействующими объектами. Эти законы подразумевают, что заряды или тела точечные. Взаимодействие точечных объектов всегда является попарно аддитивным. Аддитивностью обладает также взаимодействие протяженных в пространстве объектов при условии, что они жесткие (недеформируемые). В общем потенциал взаимодействия системы жестких тел всегда может быть представлен как сумма парных потенциалов g_{ab} :

$$V = \sum_{a < b} g_{ab} \quad (4.3)$$

независимо от закона их взаимодействия.

Однако в квантовой механике заряды не являются точечными и жесткими. Взаимодействующие атомы (молекулы) имеют внутреннюю электронную структуру, которая может меняться в разных окружениях. Два вида межмолекулярных сил может приводить к неаддитивности: поляризационные и обменные силы (общая классификация и описание различных видов межмолекулярных взаимодействий даны в гл. 1, разд. 4 и гл. 2).

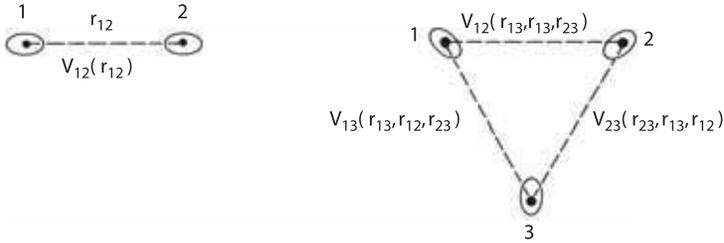


Рис. 4.1. Поляризационные силы. В трехчастичной системе двухчастичные энергии взаимодействия зависят от координат всех трех частиц.

Неаддитивность, возникающая из поляризационных сил, наиболее очевидна. Энергия взаимодействия двух атомов зависит от положения других атомов, поскольку последние поляризуют электронные распределения обоих взаимодействующих атомов. Для трехатомной системы каждое парное взаимодействие зависит от координат всех трех атомов (см. рис 4.1):

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = V_{12}(r_{12}, r_{13}, r_{23}) + V_{13}(r_{13}, r_{12}, r_{23}) + V_{23}(r_{23}, r_{12}, r_{13}). \quad (4.4)$$

Таким образом, V_{ij} в уравнении (4.4) не может рассматриваться как чисто парное взаимодействие. Можно, однако, представить энергию (4.4) как сумму двухчастичных взаимодействий изолированных пар и остаток, зависящий от координат трех атомов

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = V_{12}(r_{12}) + V_{13}(r_{13}) + V_{23}(r_{23}) + V_{123}(r_{12}, r_{13}, r_{23}). \quad (4.5)$$

Это дополнительное к двухчастичным энергиям слагаемое, возникшее вследствие трехчастичных взаимодействий в системе, называется *энергией трехчастичного взаимодействия*.

Второй тип межмолекулярных сил, приводящий к неаддитивности, включает обменные взаимодействия двух видов. Первый из них возникает вследствие принципа Паули, который требует антисимметричности многоэлектронной волновой функции. Обмен электронов, принадлежащих трем или более атомам, приводит к неаддитивным слагаемым в выражении энергии взаимодействия. Второй вид обменного взаимодействия связан с прямым обменом поперечными фотонами и приводит к неаддитивности электродинамического взаимодействия Казимира–Полдера [1] в многоатомных системах. Физическая картина в случае трех атомов такова: атом A испускает фотон, который рассеивается атомом B и затем поглощается атомом C , рис. 4.2.

Одним из необходимых условий применимости многочастичного описания интересующей системы является возможность разделения ее на подсистемы. В случае больших коллективных эффектов выделить отдельные части системы не представляется возможным, и лишь полная энергия характеризует ее. В атомах, однако, электроны внутренних оболочек в значительной мере локализованы и даже в металлах, характеризующихся значительными коллек-

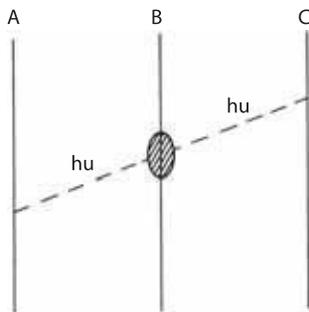


Рис. 4.2. Взаимодействие посредством обмена поперечным фотоном приводит к трехчастичным взаимодействиям.

тивными эффектами, можно выделить отдельные атомы (ионы). Таким образом, становится возможным определить многочастичные взаимодействия. Важную роль в этом выделении для молекулярных систем играет применимость борн-опенгеймеровского, или адиабатического приближения, которое позволяет описывать потенциальную энергию N -атомной системы функционалом положений атомных ядер (см. разд. 1.3).

В вариационных расчетах энергия взаимодействия определяется как разность полной энергии системы $E(N)$ и энергии изолированных подсистем (атомов, молекул и т. п.) $E_1(N)$:

$$E_{int}(N) = E(N) - E_1(N) \equiv E(N) - \sum_{a=1}^N E(a). \quad (4.6)$$

Эта энергия может быть разложена на энергии парных, тройных и более высоких, вплоть до N -частичных взаимодействий. Полная энергия N -частичной системы может быть представлена в виде конечной суммы:

$$E(N) = E_1(N) + E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N). \quad (4.7)$$

Соответствующее разложение энергии взаимодействия:

$$E_{int} = E_2(N) + E_3(N) + \dots + E_N(N). \quad (4.8)$$

В общем случае не следует ожидать, что слагаемые в сумме (4.8) уменьшаются по величине, и даже может случиться, что разложение (4.8) не является сходящимся, как было показано Хайне и др. [2] для случая твердых тел. Для кластеров металлов трех- и даже четырехчастичные взаимодействия могут превосходить по величине двухчастичные, как было выяснено в работах [3, 4] и позднее подтверждено более точными расчетами [5, 6]. Из этого следует, что в теоретическом рассмотрении многочастичного разложения для малых систем следует учитывать все члены (4.8). Тем не менее в полуэмпирических потенциалах с успехом ограничиваются трехчастичными взаимодействиями или

даже используют только члены парных взаимодействий. Причина состоит в том, что эти потенциалы содержат подгоночные параметры и могут рассматриваться лишь как эффективные.

Существует множество эмпирических и полуэмпирических парных потенциалов, удовлетворительно описывающих свойства жидкостей и твердых тел (см. гл. 5). Параметры таких потенциалов не являются истинными параметрами двухчастичных взаимодействий и зависят от свойств среды. Таким образом, эти эффективные двухчастичные потенциалы учитывают неаддитивные взаимодействия через посредство своих параметров. Как следствие, значения параметров не связаны напрямую с какими-либо физическими свойствами. Так, коэффициент при члене $\frac{1}{R^6}$ в потенциалах Бакингема или Леннард-Джонса не равен дисперсионной постоянной C_6 . Часто для достижения хорошего согласия с экспериментом в случае кластеров и жидкостей эффективные потенциалы должны включать трехчастичные [8–10] или даже четырехчастичные слагаемые [11]. Эффективные потенциалы, включающие многочастичные взаимодействия и удовлетворительно описывающие свойства металлов и сверхпроводников, обсуждаются в разд. 5.1.12.

Следует отметить, что разложение (4.8) является точным и справедливо для любых расстояний между частицами, хотя относительный вклад каждого m -частичного слагаемого зависит от метода расчета. Получение надежных значений m -частичных вкладов требует использования возможно более точного метода и учета электронной корреляции.

Аналитическое выражение для энергий многочастичных взаимодействий записывается в рекуррентном виде¹⁾:

$$E_2(N) = \sum_{a < b} \epsilon_{ab}, \quad (4.9)$$

где

$$\epsilon_{ab} \equiv E(ab) - [E(a) + E(b)] = E(ab) - E_1(ab). \quad (4.10)$$

Число пар в уравнении (4.9) равно²⁾ $C_N^2 = N(N-1)/2$.

$$E_3(N) = \sum_{a < b < c} \epsilon_{abc}, \quad (4.11)$$

$$\epsilon_{abc} = E(abc) - E_1(abc) - E_2(abc); \quad (4.12)$$

аналогичное определение используется для энергии четырехчастичных взаимодействий:

$$E_4(N) = \sum_{a < b < c < d} \epsilon_{abcd}, \quad (4.13)$$

$$\epsilon_{abcd} = E(abcd) - E_1(abcd) - E_2(abcd) - E_3(abcd) \quad (4.14)$$

¹⁾ Отметим, что в формулах, приведенных ниже, полная энергия и сумма отдельных многочастичных вкладов обозначается заглавной латинской буквой, а энергия взаимодействия каждого отдельного m -частичного фрагмента обозначена греческой буквой ϵ .

²⁾ Символ $C_N^n = N!/(N-n)!n!$ обозначает число комбинаций из N объектов по n .

и т. д. вплоть до $E_N(N)$. В уравнениях (4.9), (4.11) и (4.13) $E_k(N)$ обозначает сумму k -частичных взаимодействий по всем $C_N^k = N! / (N-k)! k!$ k -атомным кластерам, которые могут быть выделены из исходного N -атомного; $\epsilon_{ab\dots k}$ — k -частичная энергия взаимодействия в конкретном k -атомном кластере. Эти кластеры рассматриваются как изолированные при геометрии, взятой для исходного N -атомного кластера.

Для $N \geq 4$ вычисления по алгоритму, определяемому уравнениями (4.9)–(4.14), становятся весьма громоздкими. Можно получить замкнутую формулу для энергии m -частичных взаимодействий [5]. Для этого следует выразить энергию m -частичных взаимодействий через энергии k -частичных ($k \leq m-1$) взаимодействий.

Согласно определению,

$$E_m(N) = \sum_{a < b < \dots < m} \epsilon_{ab\dots m}. \quad (4.15)$$

Сумма содержит $C_N^m = N! / (N-m)! m!$ слагаемых. Рассмотрим одно из них:

$$\epsilon_{ab\dots m} = E(ab\dots m) - \sum_{k=1}^{m-1} E_k(ab\dots m). \quad (4.16)$$

Энергия k -частичных взаимодействий в m -частичной системе равна:

$$E_k(ab\dots m) = \sum_{a < b < \dots < k} \epsilon_{ab\dots k}. \quad (4.17)$$

Подставляя уравнения (4.16) и (4.17) в (4.15), получаем:

$$E_m(N) = \sum_{a < b < \dots < m} E(ab\dots m) - \sum_{k=1}^{m-1} \left(\sum_{a < b < \dots < m} \sum_{a < b < \dots < k} \epsilon_{ab\dots k} \right). \quad (4.18)$$

Двойная сумма в скобках в уравнении (4.18) содержит $C_N^m C_m^k$ слагаемых. Группируя слагаемые в подмножества из C_N^k элементов, каждое из которых отвечает энергии k -частичных взаимодействий в N -частичной системе:

$$E_k(N) = \sum_{a < b < \dots < k} \epsilon_{ab\dots k}, \quad (4.19)$$

получаем искомое выражение:

$$E_m(N) = \sum_{a < b < \dots < m} E(ab\dots m) - \sum_{k=1}^{m-1} a_{mN}^k E_k(N), \quad (4.20)$$

где

$$a_{mN}^k = \frac{C_N^m C_m^k}{C_N^k} = \frac{(N-k)!}{(N-m)!(m-k)!}. \quad (4.21)$$

Для $m = N$ все $a_{mN}^k = 1$ в полном соответствии с разложением (4.7).

Таким образом, вычисление m -частичных вкладов в энергию взаимодействия системы N частиц может быть выполнено по следующей рекуррентной схеме:

$$E_2(N) = \sum_{a < b} E(ab) - a_{2N}^1 E_1(N), \quad (4.22)$$

$$E_3(N) = \sum_{a < b < c} E(abc) - a_{3N}^1 E_1(N) - a_{3N}^2 E_2(N), \quad (4.23)$$

$$E_4(N) = \sum_{a < b < c < d} E(abcd) - a_{4N}^1 E_1(N) - a_{4N}^2 E_2(N) - a_{4N}^3 E_3(N), \quad (4.24)$$

· · · · ·

$$E_N(N) = E(ab\dots N) - E_1(N) - E_2(N) - \dots - E_{N-1}(N). \quad (4.25)$$

Коэффициенты в уравнениях (4.22)-(4.24) даются формулой (4.21).

Для того чтобы оценить сходимость многочастичного разложения, удобно выразить m -частичную энергию в относительных величинах. Скорость убывания m -частичной энергии задается отношением:

$$\alpha_m(m-1, N) = \frac{E_m(N)}{E_{m-1}(N)}. \quad (4.26)$$

Многочастичное разложение (4.8) часто выражается через отношение к аддитивной двухчастичной энергии:

$$E_{int}(N) = E_2(N) [1 + \alpha_3(2, N) + \alpha_4(2, N) + \dots + \alpha_N(2, N)]. \quad (4.27)$$

Случай заряженной системы заслуживает специального рассмотрения. Основная трудность состоит в том, что для заряженной системы мы не знаем, где находится заряд в каждой соответствующей m -частичной составляющей (за исключением лишь гетероатомных ионных кристаллов). Приближенный подход к подразделению полной энергии взаимодействия заряженной системы на аддитивную и неаддитивную составляющие разработан в [12].

4.2 Проявления неаддитивных эффектов

Как уже говорилось в разд. 1, аддитивность существует только в том случае, если зарядовые распределения взаимодействующих пар не возмущаются другими частицами. Такая ситуация реализуется в разреженных газах в виду очень малой вероятности тройных столкновений. Вклад многочастичных сил при большей плотности может быть оценен из результатов экспериментов с ударными волнами, получаемые же в таких экспериментах p - V -зависимости

можно интерпретировать с использованием различных эмпирических потенциалов. Так, Росс и Альдер [13] проанализировали эксперименты по ударному сжатию аргона. В измеренном диапазоне давлений доминирует отталкивательная часть потенциала. Авторы аппроксимировали потенциал различными модельными зависимостями с параметрами, подогнанными по термодинамическим свойствам. Было показано, что при низких давлениях, отвечающих плотности примерно равной половине плотности жидкого аргона, потенциальная кривая может быть аппроксимирована потенциалом Бакингема вида $\exp(-\alpha)$ с показателем $\alpha = 12-12,5$. Данное значение согласуется с результатом, полученным в экспериментах с пучками атомов аргона. Такой результат свидетельствует о малости многочастичных эффектов в исследованном диапазоне давлений. Однако для воспроизведения экспериментальных результатов при более высоких давлениях величину показателя пришлось увеличить до $\alpha = 13,5$. Следовательно, потенциал, полученный таким образом, является лишь эффективным, а не истинным парным потенциалом. Увеличение параметра α свидетельствует об уменьшении отталкивания вследствие многочастичных взаимодействий.

Существует множество макроскопических свойств, отличных от энергии, которые чувствительны к многочастичным силам. К примеру, вязкость, теплопроводность и диффузия в газах зависят от многочастичных сил. Однако довольно трудно измерить указанные свойства достаточно точно, чтобы сравнить результаты с вычисленными на основе парных аддитивных потенциалов [14]. Гораздо чаще экспериментальную информацию о многочастичных силах получают из результатов измерений третьего вириального коэффициента. Вириальные коэффициенты¹⁾ появляются в разложении уравнения состояния неидеального газа по степеням V^{-1} [15]:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (4.28)$$

Величина второго вириального коэффициента зависит только от парных взаимодействий. В случае центрального потенциала $V(R)$ он имеет следующий вид:

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{V(R)}{kT}\right) \right] R^2 dR, \quad (4.29)$$

где N_A – постоянная Авогадро, а $B(T)$ измеряются в молях. Многочастичные взаимодействия проявляются в высших вириальных коэффициентах. Например, выражение для третьего вириального коэффициента может быть разложено на аддитивный и неаддитивный члены [16]:

$$C(T) = C^{add} + \Delta C, \quad (4.30)$$

$$C^{add} = -\frac{8}{3}\pi^2 N_A^2 \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} R_{12} R_{13} R_{23} dR_{12} dR_{13} dR_{23}, \quad (4.31)$$

¹⁾ Термин “вириал” происходит от латинского слова “vis” (мн.ч. vires), что означает “сила”. Вириальные коэффициенты учитывают отклонения от идеальности благодаря межмолекулярным силам.

$$\Delta C = -\frac{8}{3}\pi^2 N_A^2 \int \int \int \exp\left(-\frac{V_2}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{V_3}{kT}\right) - 1 \right] R_{12}R_{13}R_{23}dR_{12}dR_{13}dR_{23}, \quad (4.32)$$

где $f_{ij} = \exp[-V_{ij}/kT] - 1$, R_{ij} расстояние между i - and j -ой молекулой; V_2 и V_3 – двухчастичные и трехчастичные потенциалы:

$$\begin{aligned} V_2 &= V_{12} + V_{13} + V_{23}, \\ V_3 &= V - V_2. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Если трехчастичными поправками можно пренебречь, $V_3 = 0$, то неаддитивный член ΔC исчезает.

Третий вириальный коэффициент имеет относительно простой вид. Он измеряется экспериментально (с точностью порядка 10%) и вычисляется теоретически; следовательно, он дает возможность изучения неаддитивных эффектов. Приближенный вклад неаддитивности от дальнедействующих и короткодействующих сил в третий вириальный коэффициент для благородных газов Ne, Ar, Kr и Xe изучался в [16]. Было найдено, что поправка к C^{add} вследствие обменного отталкивания имеет знак, противоположный поправке на трехчастичные дипольные дисперсионные силы. В целом учет неаддитивности улучшает согласие вычисленных значений $C(T)$ с экспериментальными. Баркер и Помп [17] нашли, что для благородных газов ΔC составляет до 50% экспериментального значения $C(T)$. Существенный вклад неаддитивных поправок к третьему вириальному коэффициенту для газов N_2 и C_2H_4 отмечен в [18]¹⁾.

В последнее десятилетие спектроскопия ван-дер-ваальсовых молекул стала важным средством изучения многочастичных сил. Регистрация спектров высокого разрешения ван-дер-ваальсовых молекул, образующихся в молекулярных пучках, совместно с современными теоретическими достижениями по решению связанных с экспериментом квантово-динамических задач, привели к определению анизотропных межмолекулярных потенциалов с высокой точностью [19].

Многочастичные взаимодействия играют существенную роль в процессах, происходящих на поверхности. Силы, действующие между молекулами, адсорбированными на поверхности, существенно отличаются от сил, действующих между молекулами в газовой фазе. В случае физической адсорбции поверхность выступает в роли макроскопического тела. Электростатическое и флуктуационное поля индуцируют дипольные моменты в адсорбированных молекулах. Последние приводят к появлению отталкивательных сил. Согласно вычислениям Синаноглу [20], адсорбция на металлической поверхности уменьшает глубину парного потенциала атомов благородных газов по сравнению с величиной для газовой фазы на 20–40%.

¹⁾ Расчет третьего вириального коэффициента для 15 атомных и молекулярных жидкостей проведен Гусманом и дель Рио [95]. Вклад трехчастичных взаимодействий учитывался в приближении Аксельрода–Теллера–Мутто, см. разд. 4.3.3. Рассчитанные теоретические кривые $C(T)$ хорошо согласуются с экспериментальными. — Прим. автора к русскому изданию.

Многочастичные взаимодействия определяют сдвиги полос поглощения и люминесценции молекул в различных растворителях. Детальное обсуждение наблюдаемых закономерностей можно найти в обзоре Липтей [21]. Кестнер и Синаноглу [22] рассмотрели изменения парного потенциала вследствие трехчастичных дисперсионных взаимодействий, наблюдаемые при переходе от газа к конденсированной фазе. Авторы изучали жидкость в рамках континуальной модели, не принимая во внимание обменные эффекты и пришли к формуле Лондона с измененным дисперсионным коэффициентом:

$$E_{disp} = -\frac{C'_6}{R_{AB}^6}, \quad (4.34)$$

$$C'_6 = C_6 (1 - \bar{\alpha}_0 k), \quad (4.35)$$

где C_6 – дисперсионный коэффициент для парного взаимодействия в вакууме; k – постоянная, равная примерно 7,1; $\bar{\alpha}_0$ – поляризуемость единичного объема жидкости: $\bar{\alpha}_0 = \alpha(0) \rho N_A / M$, где $\alpha(0)$ – статическая поляризуемость молекул в жидкости, ρ – плотность, M – молекулярная масса и N_A – постоянная Авогадро. Вычисления, проведенные по формуле (4.35), демонстрируют ослабление парного дисперсионного взаимодействия, вызванное трехчастичными дисперсионными силами, составляющее 9% для жидкого He, 15% для жидкого Ar, 15% для N_2 , 20% для CH_4 и 33% для CCl_4 [22].

Таким образом, в конденсированных средах вид двухчастичного дисперсионного слагаемого может быть сохранен при условии масштабирования дисперсионного коэффициента. Аналогичная ситуация складывается с обменным членом, показатель которого также масштабируется, что объясняет хорошее согласие с экспериментом результатов, полученных при помощи эмпирических парных потенциалов типа потенциалов Бакингема (exp-6) или Леннард-Джонса (12-6) (см. гл. 5). Параметры этих потенциалов “абсорбируют” неаддитивные эффекты. Например, потенциал (12-6) для жидкого Ar с параметрами $\epsilon/k \simeq 120K$ и $\sigma \simeq 3,4 \text{ \AA}$ [23], соответствует дисперсионному взаимодействию примерно в два раза сильнее взаимодействия в димере аргона в газовой фазе. В то же время этот потенциал имеет меньшую глубину, чем потенциал для димера Ar_2 [17]. Комбинация таких характеристик позволяет достичь удовлетворительного описания жидкого Ar.

Влияние многочастичных сил на структуру и энергетические характеристики конденсированных фаз прямо прослеживается при переходе от димера к полимерам и кристаллам. Сравнительные теоретические и экспериментальные результаты для $(HF)_2$, $(HF)_\infty$ и кристаллического HF [24] представлены в табл. 4.1.

Как следует из этих данных, переход от димера к полимеру и кристаллу сопровождается значительными изменениями в длинах связей и силовых постоянных. Расстояние R_{FF} в полимере и кристалле заметно короче, чем в димере $(HF)_2$, в то время как внутримолекулярное расстояние R_{HF} демонстрирует обратное поведение. Оценка энергии стабилизации ΔE на мономерную едини-

Таблица 4.1. Сравнительный анализ теоретически предсказанных и экспериментальных свойств $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_\infty$ и кристаллического HF [24]

Структура		R_{HF} , Å	R_{FF} , Å	f_{HF} , ^a мдин/Å ⁻¹	q_{H}	ΔE , ккал моль ⁻¹
$(\text{HF})_2$	теор.	0,919	2,704	9,23	0,512	-7,49
	эксп.	—	2,79 ± 0,05	—	—	-6 ± 1
$(\text{HF})_\infty$	теор.	0,937	2,49	6,85	0,437	-11,79
HF	крис.	0,950	2,49	6,52	—	—
	эксп.	—	—	5,24	—	—

^a f_{HF} – силовая постоянная связи H–F; в случае кристалла два значения f_{HF} отвечают антисимметричной и симметричной колебательным модам соответственно; q_{H} – заряд на атоме H (в единицах заряда электрона), вычисленный по Малликену, ΔE для $(\text{HF})_\infty$ определяется как разность энергий элементарной ячейки кристаллического HF и молекулы HF.

цу в $(\text{HF})_\infty$ превышает в 1,5 раза таковую в $(\text{HF})_2$, рассчитанную в том же самом приближении.

Недостатки аддитивных парных потенциалов в описании кристаллов были продемонстрированы много лет назад Лёвдиным [25]. В кубических решетках модель парного потенциала приводит при нулевом давлении к строгому теоретическому результату, так называемому равенству Коши для модулей упругости: $c_{12} = c_{44}$ [26]. Лёвдин показал, что для кристаллов галогенидов щелочных металлов равенство Коши не выполняется. В настоящее время известно, что для переходных металлов и полупроводников равенство Коши часто нарушается. Согласно табл. 4.2, отношение c_{12}/c_{44} превосходит 2 для большинства металлов, достигая 3,3 и 3,7 в случае Pt и Au соответственно.

Неадекватность модели парных потенциалов для металлов проявляется и в оценке энергии образования вакансии E_v [27, 28]. Эта величина определяется как энергия, необходимая для переноса атома из узла (с образованием вакансии) в объем кристалла. В парном приближении и при пренебрежении эффектами релаксации энергия образования вакансии равна энергии когезии в расчете на атом E_c . В металлах энергия релаксации вакансии E_r невелика, обычно $E_r < 0,15E_c$. В то же время для большинства металлов измеренные значения E_v составляют менее одной трети от E_c (табл. 4.2).

В аддитивном приближении температура плавления T_m , как можно заключить из табл. 4.2 для леннард-джонсоновских твердых тел, составляет лишь одну десятую от энергии когезии в расчете на атом, или $E_c/k_B T_m \simeq 10$. Однако в реальных металлах это отношение от трех до четырех раз больше.

Таким образом, для металлических кристаллов адекватные модельные потенциалы должны включать многочастичные слагаемые, разд. 5.1.12.

Таблица 4.2. Проявление многочастичных эффектов в кристаллах с ГЦК-решеткой [28]; леннард-джонсоновские кристаллы (LJ) как типичные двухчастичные приближения, и кристаллы благородных газов Ag и Kг приведены для сравнения

Вещество	c_{12}/c_{44}	E_v/E_c	$E_c/k_B T_m$
LJ	1,0	1,00	12,8
Ag	1,1	0,95	11,1
Kг	1,0	0,66	11,5
Al	2,0	0,23	41,5
Pb	2,3	0,24	39,4
Ni	1,2	0,31	29,8
Pt	3,3	0,26	33,3
Cu	1,5	0,33	29,9
Ag	1,9	0,36	27,8
Au	3,7	0,25	32,8

4.3 Теория возмущений и многочастичное разложение

4.3.1 Общие формулы

На расстояниях, на которых величину энергии взаимодействия рассматриваемой системы можно считать малой в сравнении с суммой энергий изолированных подсистем, энергия взаимодействия может быть представлена в виде ряда теории возмущений (ТВ, см. разд. П.3). Широкий круг определений межмолекулярных взаимодействий различного вида основывается на пертурбационном подходе. В данном разделе отдельные слагаемые рядов теории возмущений будут рассмотрены с точки зрения неаддитивности. Особое внимание будет уделено вкладу электронной корреляции в m -частичные взаимодействия в разных порядках теории возмущений.

В общем случае ряды ТВ могут быть представлены как

$$E_{int} = \epsilon_{el}^{(1)} + \epsilon_{exch}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \left[\epsilon_{pol-exch}^{(n)} + \epsilon_{pol}^{(n)} \right]. \quad (4.36)$$

Поправка первого порядка по энергии $\epsilon_{el}^{(1)}$ есть энергия электростатического взаимодействия пространственно распределенных зарядов:

$$\epsilon_{el}^{(1)} = \left\langle \Psi_A^{(0)} \Psi_B^{(0)} \dots \Psi_N^{(0)} | V | \Psi_A^{(0)} \Psi_B^{(0)} \dots \Psi_N^{(0)} \right\rangle. \quad (4.37)$$

Она, очевидно, аддитивна вследствие того, что рассчитывается на невозмущенной волновой функции, что означает взаимодействие недеформируемых зарядовых распределений, а оператор V является суммой парных взаимодействий:

$$V = \sum_{A < B} V_{AB}. \quad (4.38)$$

Обменная энергия в первом порядке $\epsilon_{exch}^{(1)}$ может быть представлена в виде:

$$\epsilon_{exch}^{(1)} = \left\langle \Psi_A^{(0)} \Psi_B^{(0)} \dots \Psi_N^{(0)} | V | \sum_{Q \neq I} (-1)^q Q \Psi_A^{(0)} \Psi_B^{(0)} \dots \Psi_N^{(0)} \right\rangle, \quad (4.39)$$

где Q – оператор перестановки электронов между подсистемами, а q – четность перестановки Q . Она неаддитивна для всех вкладов, включающих перестановки электронов трех или более атомов.

Как и обменная энергия, обменно-поляризационная энергия $\epsilon_{pol-exch}$ также неаддитивна. Стандартная теория возмущений неприменима к расчету $\epsilon_{pol-exch}$. Причина состоит в том, что антисимметризованные волновые функции нулевого порядка $\hat{A} \Psi_A^{(0)} \Psi_B^{(0)} \dots \Psi_N^{(0)}$ не являются собственными для невозмущенного гамильтониана, поскольку оператор H_0 не коммутирует с оператором антисимметризации \hat{A} . На расстояниях, где обменное взаимодействие значимо, стандартная схема теории возмущений должна быть модифицирована. Развита подходы обсуждались в разд. 3.2.1.

На больших расстояниях, на которых перекрыванием взаимодействующих зарядовых распределений можно пренебречь, выражение E_{int} (4.36) сводится к

$$E_{int.asymp} = \epsilon_{el}^{(1)} + \sum_{n=2}^{\infty} \epsilon_{pol}^{(n)} \equiv \epsilon_{el}^{(1)} + E_{pol}, \quad (4.40)$$

где $\epsilon_{pol}^{(n)}$ – поляризационная энергия в n -ом порядке стандартной ТВ, состоящая из индукционной $\epsilon_{ind}^{(n)}$ и дисперсионной $\epsilon_{disp}^{(n)}$ энергий. Эти энергии неаддитивны во всех порядках ТВ за исключением $\epsilon_{disp}^{(2)}$ (см. доказательство в разд. 4.3.2). Для трехатомной системы аддитивность $\epsilon_{disp}^{(2)}$ означает:

$$\epsilon_{disp}^{(2)}(abc) = \epsilon_{disp}^{(2)}(ab) + \epsilon_{disp}^{(2)}(ac) + \epsilon_{disp}^{(2)}(bc). \quad (4.41)$$

Таким образом, в разбиении энергии (4.36) только два слагаемых аддитивны: $\epsilon_{el}^{(1)}$ и $\epsilon_{disp}^{(2)}$. Если вычесть их из E_{int} , оставшаяся часть E_{int}^{nonadd} будет содержать только неаддитивные вклады [29]:

$$E_{int}^{nonadd} = \epsilon_{exch}^{(1)} + E_{pol-exch} + E_{pol}^{nonadd}, \quad (4.42)$$

где

$$E_{pol-exch} = \sum_{n=2}^{\infty} \epsilon_{pol-exch}^{(n)} \text{ и } E_{pol}^{nonadd} = E_{pol} - \epsilon_{disp}^{(2)}. \quad (4.43)$$

Теперь мы можем разложить m -частичные энергии взаимодействия, определенные в разд. 4.1, в ряды теории возмущений. Для энергии двухчастичного взаимодействия выражение непосредственно следует из уравнений (4.9), (4.10) и (4.36):

$$E_2(N) = \sum_{a < b} \epsilon_{ab};$$

$$\epsilon_{ab} = \epsilon_{el}^{(1)}(ab) + \epsilon_{exch}^{(1)}(ab) + \sum_{n=2}^{\infty} \left[\epsilon_{pol-exch}^{(n)}(ab) + \epsilon_{pol}^{(n)}(ab) \right]. \quad (4.44)$$

Для $m \geq 3$, выражения m -частичных энергий содержат только E_{int}^{nonadd} , поскольку все аддитивные слагаемые исчезают. Таким образом, ϵ_{abc} в уравнении (4.12) равно¹⁾:

$$\epsilon_{abc} = E_{int}^{nonadd}(abc) - \sum_{a < b} E_{int}^{nonadd}(ab). \quad (4.45)$$

Сумма в правой части уравнения (4.45) содержит $C_3^2 = 3$ члена, а сумма в уравнении (4.11) $C_N^3 = N!/(N-3)!3!$ членов. Если подставить уравнение (4.45) в равенство (4.11) и разделить $C_N^3 \cdot C_3^2$ двухчастичных членов на множества из C_N^2 элементов, каждое из которых отвечает неаддитивной части двухчастичной энергии в N -атомной системе [обозначенной как $\tilde{E}_2(N)$], то получим:

$$E_3(N) = \sum_{a < b < c} E_{int}^{nonadd}(abc) - (N-2)\tilde{E}_2(N), \quad (4.46)$$

где

$$\tilde{E}_2(N) = \sum_{a < b} E_{int}^{nonadd}(ab). \quad (4.47)$$

В уравнениях (4.44) и (4.45) расстояния атом-атом в двух и трехатомных кластерах приняты равными расстояниям в исходном N -атомном кластере.

В общем случае энергия m -частичных взаимодействий в рамках теории возмущений выражается через энергию k -частичных ($k \leq m-1$) по следующей рекуррентной формуле [30]:

$$E_m(N) = \sum_{a < b < \dots < m} E_{int}^{nonadd}(ab\dots m) - a_{mN}^2 \tilde{E}_2(N) - \sum_{k=3}^{m-1} a_{mN}^k E_k(N). \quad (4.48)$$

Член $\tilde{E}_2(N)$, равенство (4.47), выделен особо, поскольку он отличается от энергии двухчастичных взаимодействий в N -атомной системе, даваемой уравнением (4.44). Выражение для коэффициентов a_{mN}^k дается уравнением (4.21). Для кластеров с числом субъединиц $N \geq 4$ формула (4.48) более удобна и эффективна, нежели обычная рекуррентная процедура.

Рассмотрим теперь энергию электронной корреляции. По определению [31], энергия корреляции есть разность между точным собственным значением электронного гамильтониана исследуемой системы и хартри-фоковским (ССП, SCF) значением, см. равенство (3.157). Однако, за исключением самых малых

¹⁾ В уравнениях (4.45) и (4.47) мы обозначали энергии димера, которые не могут быть неаддитивны, согласно общей схеме обозначений (4.42). В действительности, неаддитивность возникает в системах с $N \geq 3$.

систем, точную энергию получить невозможно. Таким образом, величина вычисленной корреляционной энергии зависит от выбранного приближения. Для m -частичных взаимодействий корреляционный вклад определяется как

$$\Delta E_m^{corr} (N) = E_m (N) - E_m^{SCF} (N) \quad (4.49)$$

и зависит от метода, примененного для расчета $E_m (N)$.

Энергия ССП может быть представлена в виде (см. [32]):

$$E_{int}^{SCF} = \epsilon_{el}^{(1)} + \epsilon_{exch}^{(1)} + \Delta E_{def}^{SCF}. \quad (4.50)$$

Деформационная энергия E_{def}^{SCF} – это поправка первого порядка ТВ вследствие релаксации орбиталей в самосогласованном поле. Она возникает из-за обменно-индукционных взаимодействий и может быть обозначена как $E_{ind-exch}^{SCF}$. На расстояниях, при которых эффектами обмена можно пренебречь, E_{def}^{SCF} – классическая индукционная энергия.

Конечно, можно учесть только конечное число членов разложения по теории возмущений (4.36). Предположим, что мы вычислили все поправки ТВ вплоть до p -ой. Выражение для $\Delta E_2^{corr} (N)$ легко получается из уравнений (4.44), (4.49) и (4.50):

$$\Delta E_2^{corr} (N) = \sum_{a < b} \left[\sum_{n=2}^p \left[\epsilon_{pol-exch}^{(n)} (ab) + \epsilon_{pol}^{(n)} (ab) \right] - \Delta E_{def}^{SCF} (ab) \right]. \quad (4.51)$$

Уравнение (4.51) может быть записано в более компактном виде:

$$\Delta E_2^{corr} (N) = \sum_{a < b} \left[E_{pol-exch} (ab) + E_{pol} (ab) - \Delta E_{def}^{SCF} (ab) \right]. \quad (4.52)$$

Вклады индукционной энергии в энергетическую разность в квадратных скобках в уравнении (4.52) практически взаимно уничтожаются. В некоторой степени то же происходит и с обменной энергией. На больших расстояниях членом, включающим обменную энергию, можно полностью пренебречь, и основной вклад в ΔE_2^{corr} даст дисперсионная энергия во втором порядке:

$$\Delta E_{2,asympt}^{corr} (N) = \sum_{a < b} \epsilon_{disp}^{(2)} (ab). \quad (4.53)$$

Выражение для корреляционного вклада в энергию трехчастичных взаимодействий может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta E_3^{corr} (N) = & \sum_{a < b < c} \left[E_{pol-exch} (abc) + E_{pol}^{nonadd} (abc) - \Delta E_{def}^{SCF} (abc) \right] - \\ & - (N - 2) \sum_{a < b} \left[E_{pol-exch} (ab) + E_{pol}^{nonadd} (ab) - \Delta E_{def}^{SCF} (ab) \right]. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Аналогичные выражения могут быть получены для корреляционного вклада в m -частичную энергию при $m > 3$. На больших расстояниях можно пренебречь обменным членом, и аналогично $\Delta E_{2,asympt}^{corr}$ выражение для $\Delta E_{3,asympt}^{corr}$ будет содержать только дисперсионные слагаемые, в которых ведущими являются дисперсионные энергии третьего порядка: дисперсионная энергия Аксельрода–Теллера–Муто, $\epsilon_{disp}^{(3)}(abc)$ (см. разд. 3.3), и дисперсионная энергия для димеров, $\epsilon_{disp}^{(3)}(ab)$:

$$\Delta E_{3,asympt}^{corr}(N) = \sum_{a < b < c} \epsilon_{disp}^{(3)}(abc) - (N-2) \sum_{a < b} \epsilon_{disp}^{(3)}(ab). \quad (4.55)$$

Общие формулы, связывающие энергии многочастичных взаимодействий с различными вкладами в разложение SAPT [33], представлены в работе [34].

4.3.2 Доказательство аддитивности дисперсионной энергии во втором порядке ТВ

В этом разделе мы следуем доказательству, приведенному в книге автора [35]. Рассмотрим энергию взаимодействия трех атомов (молекул) во втором порядке теории возмущений; обозначим ее как $E_{ABC}^{(2)}$. Удобно выбрать в качестве исходного выражения для $E_{ABC}^{(2)}$ ее представление через поправку первого порядка $\Psi_{ABC}^{(1)}$ к волновой функции (см. уравнение (ПЗ.103)):

$$E_{ABC}^{(2)} = \left\langle \Psi_{ABC}^{(0)} | V_{ABC} | \Psi_{ABC}^{(1)} \right\rangle. \quad (4.56)$$

Функция $\Psi_{ABC}^{(1)}$ должна удовлетворять уравнению, следующему из соотношения (ПЗ.149):

$$\left[(H_0^A + H_0^B + H_0^C) - (E_A^{(0)} + E_B^{(0)} + E_C^{(0)}) \right] \Psi_{ABC}^{(1)} = (E_{ABC}^{(1)} - V_{ABC}) \Psi_{ABC}^{(0)}, \quad (4.57)$$

где считается, что выполнено условие ортогональности:

$$\left\langle \Psi_{ABC}^{(0)} | \Psi_{ABC}^{(1)} \right\rangle = 0. \quad (4.58)$$

Как можно непосредственно видеть, решение уравнения (4.57) может быть записано в форме:

$$\Psi_{ABC}^{(1)} = \Psi_{AB}^{(1)} \Psi_C^{(0)} + \Psi_{AC}^{(1)} \Psi_B^{(0)} + \Psi_{BC}^{(1)} \Psi_A^{(0)}, \quad (4.59)$$

где поправки первого порядка к волновой функции каждой из взаимодействующих пар удовлетворяют уравнению, подобному (4.57):

$$\left[(H_0^A + H_0^B) - (E_A^{(0)} + E_B^{(0)}) \right] \Psi_{AB}^{(1)} = (E_{AB}^{(1)} - V_{AB}) \Psi_{AB}^{(0)}. \quad (4.60)$$

Следующие условия ортогональности:

$$\langle \Psi_{AB}^{(0)} | \Psi_{AB}^{(1)} \rangle = \langle \Psi_{AC}^{(0)} | \Psi_{AC}^{(1)} \rangle = \langle \Psi_{BC}^{(0)} | \Psi_{BC}^{(1)} \rangle = 0 \quad (4.61)$$

вытекают из (4.58). Подставляя (4.59) в (4.56), получаем для дисперсионных сил всех матричных элементов данного типа:

$$\langle \Psi_{ABC}^{(0)} | V_{AB} | \Psi_{AC}^{(1)} \Psi_B^{(0)} \rangle = 0. \quad (4.62)$$

Несмотря на то что уравнение (4.61) выполнено при учете и индукционных сил, соотношение (4.62) в этом случае не выполняется, поскольку члены вида $V_{00,n0}(AC) \Delta E_{on}^{-1} \Psi_n^{(0)}(A) \Psi_0^{(0)}(C)$ (см. вывод в работе [36]) дают вклад в $\Psi_{AC}^{(1)}$. Учитывая, что матричные элементы вида (4.62) обращаются в нуль, находим:

$$\begin{aligned} \epsilon_{disp}^{(2)}(abc) &= \langle \Psi_{AB}^{(0)} | V_{AB} | \Psi_{AB}^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{AC}^{(0)} | V_{AC} | \Psi_{AC}^{(1)} \rangle + \\ &+ \langle \Psi_{BC}^{(0)} | V_{BC} | \Psi_{BC}^{(1)} \rangle = \epsilon_{disp}^2(ab) + \epsilon_{disp}^{(2)}(ac) + \epsilon_{disp}^{(2)}(bc). \end{aligned} \quad (4.63)$$

Таким образом, дисперсионная энергия является аддитивной по отношению к парным взаимодействиям во втором порядке ТВ.

В отличие от рассмотрения, проведенного в книге Маргенау и Кестнера [36], представленный вывод справедлив и в том случае, когда мультипольное разложение не используется. Неаддитивность, упомянутая в работе [36], возникает благодаря членам, содержащим матричные элементы $V_{00,0n}$, формально связанные с индукционной, а не с дисперсионной энергией.

4.3.3 Дисперсионная энергия в высших порядках

Выражение для дисперсионной энергии в третьем порядке ТВ для трех атомов в S -состояниях было впервые исследовано Аксельродом и Теллером [37], а также независимо Мутто [38]. Используя дипольное приближение, они получили:

$$\epsilon_{disp}^{(3)}(ddd) = f^{ddd}(\theta_a, \theta_b, \theta_c) \frac{C_9(ABC)}{R_{ab}^3 R_{ac}^3 R_{bc}^3}. \quad (4.64)$$

Этот результат часто называют АТМ- (Аксильрод–Теллер–Мутто) выражением. Геометрический фактор в уравнении (4.64) равен

$$f^{ddd}(\theta_a, \theta_b, \theta_c) = 3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 16 \quad (4.65)$$

где θ_a, θ_b и θ_c – углы в треугольнике, образованном взаимодействующими частицами, см. рис. 4.3. Знак трехчастичной дисперсионной энергии определяется геометрическим фактором (4.65): $\epsilon_{disp}^{(3)}$ положительна для всех углов

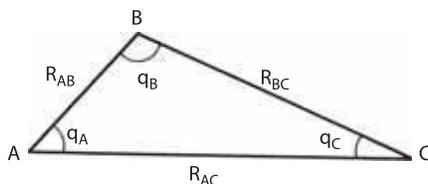


Рис. 4.3. Обозначения для трехатомной системы.

$\theta < 117^\circ$ и отрицательна, если один из углов $\theta > 126^\circ$. В случае равностороннего треугольника неаддитивный вклад в дисперсионные силы в третьем порядке теории возмущений приводит к отталкиванию:

$$\epsilon_{disp}^{(3)} = \frac{11}{8} \frac{C_9(ABC)}{R_{ab}^9}. \quad (4.66)$$

Если молекулы находятся в линейной конфигурации, то возникает притяжение:

$$\epsilon_{disp}^{(3)} = -\frac{2C_9(ABC)}{R_{ab}^3 R_{ac}^3 R_{bc}^3}, \quad (4.67)$$

так что вклад трехчастичных сил стабилизирует линейные системы.

Ауб и Зинау [39] получили для $C_9(ABC)$ интегральное представление, аналогичное формуле (2.69) Казимира–Полдера для $C_6(AB)$, а именно:

$$C_9(ABC) = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \bar{\alpha}_1^A(i\omega) \bar{\alpha}_1^B(i\omega) \bar{\alpha}_1^C(i\omega) d\omega, \quad (4.68)$$

где $\bar{\alpha}_1^A(i\omega)$ – средняя динамическая дипольная поляризуемость как функция мнимой переменной.

Для $C_9(ABC)$, как и для формулы Лондона (2.73), может быть выведена приближенная зависимость, включающая дипольные статические поляризуемости $\alpha_1(0)$ и первые потенциалы ионизации I_1 , см. работу [35]:

$$C_9(ABC) = \frac{3}{2} \frac{(I_1^A + I_1^B + I_1^C) I_1^A I_1^B I_1^C}{(I_1^A + I_1^B)(I_1^A + I_1^C)(I_1^B + I_1^C)} \bar{\alpha}_1^A(0) \bar{\alpha}_1^B(0) \bar{\alpha}_1^C(0). \quad (4.69)$$

Данное выражение используется для качественных оценок. В случае одинаковых атомов (молекул) оно становится очень простым:

$$C_9(AAA) = \frac{9}{16} I_1^A (\bar{\alpha}_1^A(0))^3. \quad (4.70)$$

Для случая $A = B$ формула Лондона (2.73) упрощается:

$$C_6(AA) = \frac{3}{4} I_1^A (\bar{\alpha}_1^A(0))^2. \quad (4.71)$$

Таким образом, две дисперсионные постоянные связаны простым приближенным соотношением [40]:

$$C_9(AAA) = \frac{3}{4} \bar{\alpha}_1^A(0) C_6(AA). \quad (4.72)$$

Далгарно и Дэвидсон [41] показали, что для водорода и атомов инертных газов соотношение (4.72) позволяет достаточно точно вычислять $C_9(AAA)$ при помощи $C_6(AA)$. Полученные выражения $C_9(AAA)$ оказываются более точными, чем ожидалось, принимая во внимание приближенный характер уравнений (4.70) и (4.71).

Выражения для более высоких порядков теории возмущений и последующих членов мультипольного разложения были получены Бейдом [42] (см. также работу Белла [43]). Следующий после ddd член мультипольного разложения дисперсионной энергии для трех взаимодействующих атомов имеет вид:

$$\epsilon_{disp}^{(3)}(ddq) = f^{ddq}(\theta_a, \theta_b, \theta_c) \frac{C_{11}(ABC)}{R_{ab}^3 R_{ac}^4 R_{bc}^4}, \quad (4.73)$$

где квадрупольный момент расположен на атоме C , а геометрический фактор равен:

$$f^{ddq}(\theta_a, \theta_b, \theta_c) = 9 \cos \theta_c - 25 \cos 3\theta_c + 6 \cos(\theta_a - \theta_b) [3 + 5 \cos 2\theta_c]. \quad (4.74)$$

В четвертом порядке теории возмущений ddd -член равен

$$\epsilon_{disp}^{(4)}(ddd) = \frac{45}{64} \left[\frac{1 + \cos^2 \theta_a}{R_{ab}^6 R_{ac}^6} + \frac{1 + \cos^2 \theta_b}{R_{ab}^6 R_{bc}^6} + \frac{1 + \cos^2 \theta_c}{R_{ac}^6 R_{bc}^6} \right]. \quad (4.75)$$

На больших расстояниях энергии (4.64), (4.73) и (4.75) быстро убывают. На промежуточных расстояниях, которые особенно важны для расчетов свойств кластеров и конденсированных сред, в формулах (4.64)–(4.75) должны быть учтены обменные эффекты и эффекты перекрывания зарядовых распределений. Как обсуждалось в гл. 3, мультипольное разложение справедливо только на больших расстояниях, на которых можно пренебречь перекрыванием волновых функций. О’Шеа и Мит [44] исследовали эффекты влияния перекрывания зарядовых распределений на дисперсионный АТМ-член. Они провели численное моделирование системы: $H(1s)-H(1s)-H(1s)$ и вычислили парциальную энергию $W^{(3)}(1, 1, 1)$, которая переходит в $\epsilon_{disp}^{(3)}(ddd)$, уравнение (4.64), при $R \rightarrow \infty$. Для расстояний, на которых эффекты перекрывания значительны, $\epsilon_{disp}^{(3)}$ дает значения, которые выше (более четырехкратно при $R = 4$ а. е.) и спадает с расстоянием более резко, чем $W^{(3)}(1, 1, 1)$, рис. 4.4. Угловая зависимость энергии взаимодействия также претерпевает значительные изменения с расстоянием. По мере убывания R и увеличения перекрывания волновых функций, диапазон углов θ , при которых трехчастичная энергия отвечает притяжению, убывает. Например, если $\epsilon_{disp}^{(3)} < 0$ при $\theta > 117^\circ$ для всех расстояний, то $W^{(3)}(1, 1, 1) < 0$ для $R = 6$ а. е. при $\theta > 121^\circ$; для $R = 4$ а. е. при $\theta > 142^\circ$; и, наконец, для $R \simeq 3.5$ а. е. и всех углов $W^{(3)}(1, 1, 1) > 0$.

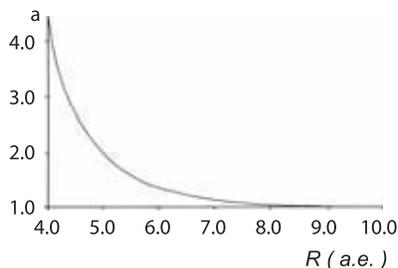


Рис. 4.4. Отношение трехчастичной дисперсионной энергии $\epsilon_{disp}^{(3)}$ к вкладу $W^{(3)}(1, 1, 1)$ как функция R для конфигурации равностороннего треугольника системы $H(1s)-H(1s)-H(1s)$ [44], $\alpha = \epsilon_{disp}^{(3)}/W^{(3)}$ (111)

На промежуточных расстояниях ошибки, вызванные эффектами перекрытия, неприменимостью мультипольного разложения и ошибки вследствие пренебрежения обменом в АТМ-выражении (4.64), и следующих членах от (4.73) до (4.75) складываются. Все эти выражения могут быть использованы только на расстояниях, значительно превышающих ван-дер-ваальсов минимум у димера.

В серии работ в середине 1970-х г., Баркер с сотр. показали, что добавление трехчастичного АТМ-члена к хорошим парным потенциалам позволяет добиться количественного согласия в свойствах кристаллов инертных газов. Баркер обобщил значительный успех подхода “парные потенциалы + АТМ” в своем обзоре [45]. Мит и Азиз [8] проанализировали различные типы многочастичных вкладов в энергию взаимодействия и пришли к выводу, что удовлетворительное описание многочастичных вкладов при помощи только трехчастичного АТМ-члена следует рассматривать как случайное. Баркер [46] не согласился с их мнением и отметил, что существующие расчеты недостаточно точны, чтобы делать такие утверждения.

Тем временем сравнительные АТМ-расчеты и неэмпирические расчеты в рамках приближения ССП для энергии взаимодействия кластеров Ne_3 и Ar_3 , выполненные Веллсом и Вильсоном [47, 48], продемонстрировали важность обоих вкладов – АТМ и обмена – в трехчастичную энергию взаимодействия и показали, что они имеют противоположные знаки. Позже Халашински с соавт. [32], используя гораздо более точный SAPT-подход, также получили, что трехчастичные обменные и дисперсионные вклады имеют сравнимую величину и противоположные знаки.

Таким образом, теоретические результаты для малых кластеров продемонстрировали необходимость учета трехчастичных обменных сил. Успешное применение схем парный потенциал + АТМ для воспроизведения некоторых свойств твердых инертных газов может быть объяснено тем, что оптимизированные параметры “впитывают” отброшенные многочастичные взаимодействия (ср. с обсуждением в разд. 4.2). Если не требуется высокая точность,

даже полуэмпирические парные потенциалы удовлетворительно описывают некоторые объемные свойства. Однако разумнее все же использовать более надежные аналитические формы модельных потенциалов.

4.4 Многочастичные эффекты в атомных кластерах

4.4.1 Кластеры инертных газов

Первыми системами, в которых были изучены многочастичные взаимодействия, были кластеры благородных газов [36]. Для изучения эффектов неаддитивности использовался подход ССП [47–50], а позднее и более точный подход симметризованной теории возмущений (SAPT) [32, 51, 52]. Было показано, что многочастичное разложение сходится достаточно хорошо.

Для тримеров с геометрией равностороннего треугольника, согласно неэмпирическим расчетам методом связанных кластеров CCSD(T), многочастичное разложение, выполненное согласно модифицированному уравнению (4.27), в котором использовано абсолютное значение $E_2(N)$, выглядит следующим образом [52]:

$$\begin{aligned} E_{int}(\text{He}_3, R = 5, 6a_0) &= |E_2(3)| [-1 - 0.010], \\ E_{int}(\text{Ne}_3, R = 6, 0a_0) &= |E_2(3)| [-1 + 0.014], \\ E_{int}(\text{Ar}_3, R = 7.0a_0) &= |E_2(3)| [-1 + 0.041]. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Для всех тримеров $E_2(3)$ отрицательна, а $E_3(3)$ положительна для Ne_3 и Ar_3 и отрицательна для He_3 .

В приближении Хартри–Фока для тетрамера Ne_4 с тетраэдрической геометрией \mathbf{T}_d было найдено [50], что:

$$E_{int}(\text{Ne}_4, R = 5, 0a_0) = |E_2(4)| [1 - 0,019 + 0,0006]. \quad (4.77)$$

Сходимость многочастичного разложения очень хороша, $E_4(4)/E_3(4) = 0,03$.

Однако следует отметить, что поправки на электронную корреляцию к многочастичным энергиям в некоторых случаях изменяют не только абсолютную величину, но и даже знак энергии (ср. данные для Be_N и Li_N в следующем разделе).

4.4.2 Кластеры металлов

Поучительно провести сравнение эффектов неаддитивности в кластерах металлов, составленных из атомов с замкнутыми электронными оболочками (в основном состоянии отсутствуют валентные электроны) и атомов, с открытыми электронными подоболочками. В работе [6] такое сравнение проведено для кластеров Be_N и Li_N ($N = 2 - 4$). Особое внимание уделено оценке влияния электронной корреляции на многочастичные силы. Вычисления основаны

Таблица 4.3. Многочастичное разложение энергии взаимодействия кластеров Be_N и Li_N , вычисленной методом MP4(SDTQ) [6] для равновесных геометрий (в а. е.)

A_N	$E_{int}(N) = -E_{bind}$	$E_2(N) = E_{add}$	$E_3(N)$	$E_4(N)$
Be_2	-0,00289	-0,00289		
Be_3	-0,04115	-0,00075	-0,04040	
Be_4	-0,14672	-0,03150	-0,21080	0,03258
Li_2	-0,03509	-0,03509		
Li_3	-0,04842	-0,08846	0,04004	
Li_4	-0,10166	-0,16342	0,17882	-0,11706

на формулах, представленных в разд. 3.1, и выполнены в рамках “супермолекулярного”¹⁾ подхода. Расчеты были проведены в рамках теории возмущений Мёллера–Плессе с точностью до четвертого порядка (MP4(SDTQ)) с валентно-расщепленным трехэкспонентным базисом [6-311+G(3df)] и поправкой на суперпозиционную ошибку базисного набора (см. разд. 3.2.2.2).

В табл. 4.3 представлены энергии многочастичного взаимодействия для кластеров Be_N и Li_N . Для кластеров Be_N получено следующее разложение согласно модифицированному уравнению (4.27):

$$\begin{aligned} E_{int}(\text{Be}_3) &= |E_2(\text{Be}_3)|(-1 - 53, 9), \\ E_{int}(\text{Be}_4) &= |E_2(\text{Be}_4)|(1 - 6, 69 + 1, 03). \end{aligned} \quad (4.78)$$

Очевидно, что для кластеров Be_3 и Be_4 трехчастичная энергия не только доминирует в многочастичном разложении, а даже является основным (единственным в случае Be_4) стабилизирующим фактором. Чрезвычайно большая величина $\alpha_3(2, 3) = E_3(\text{Be}_3)/E_2(\text{Be}_3)$ для Be_3 не следует из физики многочастичных взаимодействий. Она возникает вследствие практически нулевого значения $E_2(\text{Be}_3)$, поскольку значение равновесного межъядерного расстояния в треугольнике Be_3 находится вблизи пересечения потенциальной кривой Be_2 и оси абсцисс. Тот факт, что кластеры Be_3 и Be_4 стабилизируются трехчастичными взаимодействиями и пологим характером двухчастичного потенциала объясняет уменьшение межатомного расстояния с 4,2 а. е. в Be_3 до 3,9 а. е. в Be_4 : притягивающие трехчастичные силы увеличиваются по мере уменьшения расстояния $\text{Be}-\text{Be}$, в то время как двухчастичные силы претерпевают лишь малое изменение до тех пор, пока расстояние $\text{Be}-\text{Be}$ не станет меньше 4 а. е.

¹⁾ В русскоязычной литературе более привычен термин “кластерный подход”. — Прим. перев.

Таблица 4.4. Зависимость энергии взаимодействия и ее многочастичного разложения от уровня расчета для кластеров Be_N и Li_N [6], в ат. ед.

N	$E(N)$	$E_{int}(N) \equiv -E_{bind}$	$E_2(N)$	$E_3(N)$	$E_4(N)$	$E_{nonadd} = \sum_{m=3}^4 E_m(N)$	$ E_{nonadd} / E_{add} $
а) Be_N							
2	SCF -29, 13486	0, 00905	0, 00905				
	MP4 -29, 22929	-0, 00289	-0, 00289				
3	SCF -43, 71494	0, 00094	0, 05706	-0, 05612		-0, 05612	0, 98
	MP4 -43, 88126	-0, 04115	-0, 00075	-0, 04040		-0, 04040	53, 87
4	SCF -58, 35469	-0, 06681	0, 17244	-0, 32756	0, 08831	-0, 23925	1, 39
	MP4 -58, 60040	-0, 14672	0, 03150	-0, 21080	0, 03258	-0, 17822	5, 66
б) Li_N							
2	SCF -14, 87028	-0, 00621	-0, 00621				
	MP4 -14, 89916	-0, 03509	-0, 03509				
3	SCF -22, 31507	-0, 01898	-0, 00406	-0, 01492		-0, 01492	3, 67
	MP4 -22, 34452	-0, 04842	-0, 08846	0, 04004		0, 04004	0, 45
4	SCF -29, 75927	-0, 03111	0, 01725	-0, 03986	-0, 00850	-0, 04836	2, 80
	MP4 -29, 82983	-0, 10166	-0, 16342	0, 17882	-0, 11706	0, 06176	0, 38

Таблица 4.5. Относительные вклады электронной корреляции в энергии многочастичных взаимодействий кластеров Be_N и Li_N ; β_m и γ_m определены уравнениями (4.80) и (4.81) соответственно

A_N	$\beta_3, \%$	$\gamma_3, \%$	$\beta_4, \%$	$\gamma_4, \%$
Be_3	40	28		
Be_4	55	36	171	63
Li_3	63	168		
Li_4	122	549	93	1280

Для кластеров Li_N разложение, согласно модифицированному уравнению (4.27), выглядит как

$$\begin{aligned} E_{int}(\text{Li}_3) &= |E_2(\text{Li}_3)|(-1 + 0,45), \\ E_{int}(\text{Li}_4) &= |E_2(\text{Li}_4)|(-1 + 1,03 - 0,74). \end{aligned} \quad (4.79)$$

Физическая картина здесь противоположна случаю кластеров бериллия: двухчастичные взаимодействия велики и имеют стабилизирующий характер, в то время как трехчастичные силы играют дестабилизирующую роль. Как следствие, наблюдается увеличение равновесных расстояний в последовательности Li_2 , Li_3 , и Li_4 , которое возникает, чтобы уменьшить трехчастичное отталкивание: оно спадает более резко с увеличением межатомного расстояния, чем двухчастичное притяжение. Однако наиболее впечатляющий результат – значительная роль четырехчастичного притяжения.

Можно сказать, что четырехчастичные силы являются решающими в образовании кластера Li_4 , поскольку двухчастичное притяжение в Li_4 меньше трехчастичного отталкивания. Это означает, что для энергии взаимодействия Li_4 важны все члены многочастичного разложения.

Расчеты в приближении Хартри–Фока и MP4 позволяют оценить роль электронной корреляции в образовании кластеров и многочастичных взаимодействиях. Результат подобного изучения [6] представлен в табл. 4.4. Известно, что в приближении Хартри–Фока кластеры Be_N стабильны только при $N \geq 4$. Включение электронной корреляции стабилизирует Be_2 ($E_b^{MP4} = 1,8$ ккал·моль⁻¹) и Be_3 ($E_b^{MP4} = 25,8$ ккал·моль⁻¹), а также увеличивает энергию связи кластера Be_4 с $E_b^{SCF} = 41,9$ ккал·моль⁻¹ до $E_b^{MP4} = 92,0$ ккал·моль⁻¹. Хотя для кластеров Li_N включение электронной корреляции не приводит к качественным изменениям, количественные изменения даже больше, чем для случая Be_N : отношение E_b^{MP4}/E_b^{SCF} равно 5,65 (Li_2), 2,55 (Li_3) и 3,26 (Li_4).

Энергия электронной корреляции также оказывает значительное влияние на отдельные слагаемые многочастичного разложения. $E_2(N)$ даже изменяет знак для Be_2 и Be_3 так же, как и для Li_4 . Значительные отклонения наблюдаются для отношения E_{nonadd}/E_{add} , рассчитанного на уровне метода ССП и теории возмущений MP4. В табл. 4.5 представлены два типа относительных корреляционных вкладов. Относительный вклад корреляции в многочастичную энергию, рассчитанный на уровне MP4, определяется как

$$\beta_m(N) = \left| \frac{\Delta E_m^{corr}(N)}{E_m^{MP4}(N)} \right|. \quad (4.80)$$

В случаях, когда величина электронной корреляции оказывается много больше E_m^{SCF} , как это имеет место для кластеров Li_4 , $\beta_m(N)$ близко к 1 и предпочтительнее использовать вклад электронной корреляции относительно E_m^{SCF}

$$\gamma_m(N) = \left| \frac{\Delta E_m^{corr}(N)}{E_m^{SCF}(N)} \right|. \quad (4.81)$$

Как следует из табл. 4.5, вклад электронной корреляции существенен как для кластеров Be_N , так и кластеров Li_N . В частности, для кластеров Li_4 его величина неожиданно велика.

Как было показано Хабицем с сотр. [53] и впоследствии подтверждено более точными расчетами [54, 55], для того чтобы найти величину неаддитивных вкладов в энергию взаимодействия кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$, достаточно проводить вычисления на уровне ССП. Поправки на электронную корреляцию к многочастичным энергиям взаимодействия в кластерах воды очень малы. Например, согласно [54], $\gamma_3((\text{H}_2\text{O})_3) = 4\%$, и даже меньше, $\sim 1\%$, согласно данным работы [55]. Ситуация противоположна для малых металлических кластеров: неаддитивные взаимодействия в кластерах Be_N и Li_N не могут изучаться без учета электронной корреляции.

Важно исследовать сходимость многочастичного разложения для кластеров с $N > 4$. В работах [5, 12] вычислены многочастичные вклады в энергию многочастичного взаимодействия для кластеров серебра Ag_N ($N = 4 - 6$). Расчеты выполнены в рамках полноэлектронного метода нелокальной спиновой плотности (NLSD, nonlocal spin density).

Для всех рассмотренных случаев (исключая линейные конфигурации) многочастичное разложение – знакопередающийся ряд: двухчастичные силы являются притягивающими, трехчастичные – отталкивательными, и т. д. [5]. Сходимость рядов плохая или вовсе отсутствует. К примеру, для пентамера с конфигурацией тетрагональной пирамиды можно записать разложение согласно модифицированному уравнению (4.27):

$$E_{int}(\text{Ag}_5; \text{C}_{2v}, 3\text{D}) = |E_2(5)| [-1 + 1, 28 - 0, 87 + 0, 19], \quad (4.82)$$

а для трипирамидального гексамера:

$$E_{int}(\text{Ag}_6; \text{C}_{2v}, 3\text{D}) = |E_2(6)| [-1 + 1, 54 - 1, 60 + 0, 82 - 0, 17], \quad (4.83)$$

где “3D” означает пространственную структуру.

Согласно уравнениям (4.82) и (4.83), трехчастичная энергия взаимодействия для пентамера и гексамера больше двухчастичной, а для трипирамидального гексамера четырехчастичная энергия больше и двух- и трехчастичной. Вклад пятичастичных взаимодействий в энергию взаимодействия также не может быть проигнорирован. Как было упомянуто в предыдущих разделах, это означает, что хорошее описание некоторых кластеров и твердых тел

Таблица 4.6. Аддитивные и неаддитивные вклады в энергию взаимодействия кластеров Ag_N [12] (в а. е.)

$N(G, kD)^a$	E_{int}	E_{add} $\equiv E_2(N)$	E_{nonadd} $= \sum_{m=3}^N E_m(N)$	$\left \frac{E_{nonadd}}{E_{add}} \right \%$
4($D_{2h}, 2D$)	-0,1409	-0,2566	0,1156	45,0
4($C_{2v}, 2D$)	-0,1338	-0,1936	0,0598	30,8
4($D_{\infty h}, 1D$)	-0,1233	-0,1280	0,0047	3,7
5($C_{2v}, 2D$)	-0,1941	-0,3507	0,1567	44,7
5($D_{\infty h}, 1D$)	-0,1539	-0,1423	-0,0116	8,1
6($C_{2v}, 2D$)	-0,2660	-0,4355	0,1695	38,9
6($C_{5v}, 3D$)	-0,2606	-0,5135	0,2529	49,2
6($C_{2v}, 3D$)	-0,2448	-0,6018	0,3569	59,3

^aОбозначения, использованные для геометрий: G – точечная группа симметрии; kD – размерность кластера. Геометрические параметры взяты из работы [56].

межатомными потенциалами, содержащими только двух- или двух- и трех-частичные слагаемые, может быть объяснено лишь тем, что эти потенциалы эффективные. Их параметры (после подгонки) неявно зависят от многочастичных взаимодействий более высоких порядков.

В табл. 4.6 представлены аддитивные и неаддитивные энергии взаимодействия для изомеров кластеров серебра с различными точечными группами симметрии и пространственной размерностью. Для всех рассмотренных конформаций аддитивная энергия отрицательна, а суммарная неаддитивная энергия положительна (за единственным исключением линейных конфигураций). Таким образом, кластеры Ag_N стабилизируются отрицательной парной энергией E_{add} , что естественно для атомов с неспаренными электронами. Относительная стабильность различных изомеров определяется конкуренцией E_{add} и E_{nonadd} . Для гексамеров относительный вклад E_{nonadd} гораздо больше для пространственных (3D) конформаций, нежели для плоских (2D). Как следствие, несмотря на большие значения аддитивной энергии притяжения 3D-конформации Ag_N менее стабильны, чем плоские.

4.4.3 Природа связывания в кластерах щелочноземельных металлов

4.4.3.1 Почему важно изучать связывание в кластерах щелочноземельных металлов?

Существует и используется множество определений феномена химического связывания. Одно из подходящих определений формулируется следующим образом [57]:

Образование химической связи между атомами происходит благодаря перераспределению (коллективизации, переносу заряда) плотности их валентных электронов.

Другие типы связывания относят к “физическому” связыванию. Примеры различных типов связывания приведены на рис. 4.5. Двухатомная молекула, образуемая атомами с незамкнутыми валентными оболочками, может иметь *ковалентную связь* (обобществление валентных электронов), *ионную связь* (перенос заряда между атомами) или *полярную связь* (промежуточный случай: обобществление + перенос заряда). Эти типы связей, очевидно, являются химическим связыванием. К химическому типу связывания следует отнести также связывание молекул в стабильные ассоциаты, в которых атом Н играет роль связующего мостика между идентичными или разными молекулами, — так называемую *водородную связь*. Последняя образована различными видами межмолекулярных сил, см. подробное обсуждение в книге автора [35, гл. 1].

Соединения, образованные из атомов, имеющих замкнутые электронные оболочки (что означает, что у них нет валентных электронов в основном состоянии) не удовлетворяют определению химической связи. Хорошо известным примером являются атомы инертных газов. Их кластеры стабилизированы ван-дер-ваальсовыми силами, см. разд. 2.3.2. Причиной ван-дер-ваальсова связывания являются квантово-механические флуктуации электронной плотности взаимодействующих атомов. В среднем электронная плотность атома не изменяется. Таким образом, согласно вышеприведенному определению, ван-дерваальсово связывание не является химическим и должно быть отнесено к физическим типам связывания.

С другой стороны, в металлах, которые являются традиционными физическими объектами, связывание реализуется благодаря электростатическому притяжению между делокализованными электронами проводимости и положительно заряженными ионами, находящимися в узлах решетки. Здесь существует делокализация плотности валентных электронов отдельных атомов, и следовало бы относить металлическую связь к химическому типу. В этом аспекте металлы можно рассматривать как гигантские молекулы (графит служит наиболее очевидным примером). Сказанное является еще одним примером того, что не существует “разделительной полосы” между химией и физикой.

Связывание силами Ван-дер-Ваальса является очень слабым в сравнении с химическим. Наиболее слабая связь из существующих обнаружена в димере Ne_2 : энергия диссоциации составляет всего $D_0 = 1,2$ мК или $2,38 \cdot 10^{-6}$ ккал/моль $^{-1}$ [58] (глубина ямы несколько больше и равна $0,02$ ккал моль $^{-1}$). Даже в объеме атомы благородных газов имеют столь малую энергию когезии, что затвердевают лишь при низких температурах, а гелий остается жидким при сколь угодно низкой температуре (при атмосферном давлении). Это является следствием замкнутости электронных оболочек благородных газов.

Напротив, несмотря на то что щелочноземельные металлы также имеют замкнутую электронную оболочку (ns) 2 , они образуют твердые тела с довольно большой энергией когезии. Энергия когезии в твердом Be равна $3,32$ эВ/атом,

ДВА АТОМА

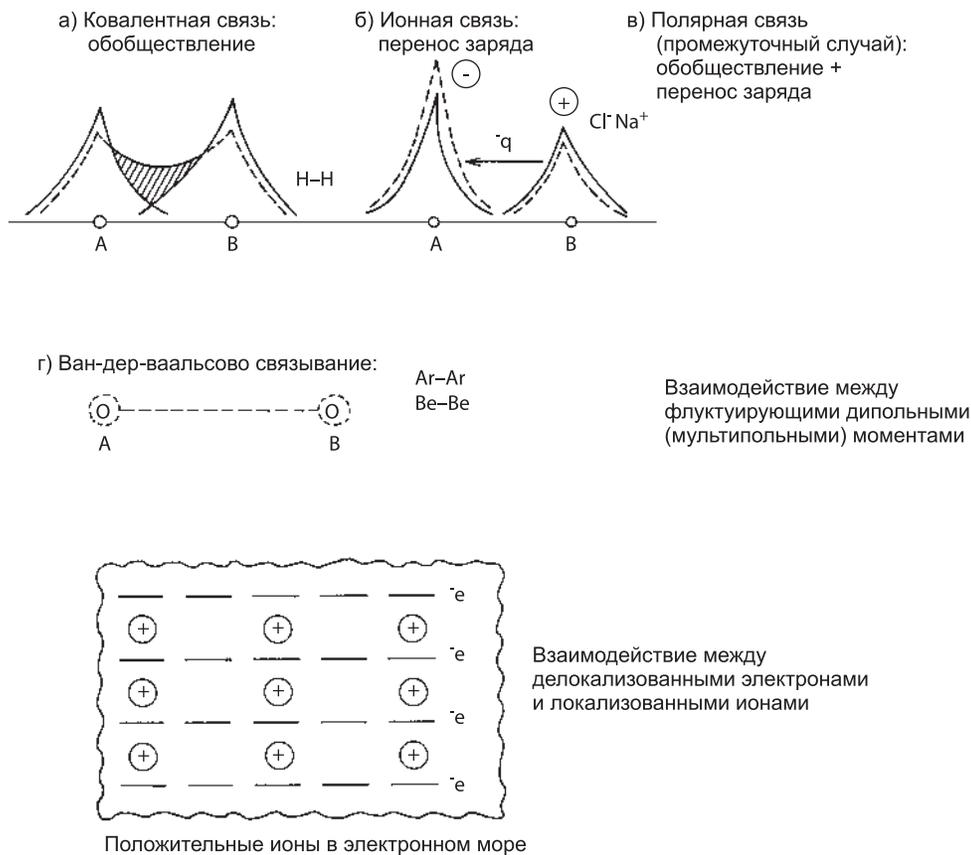


Рис. 4.5. Схематическая картина различных типов связывания.

что выше, чем в кристаллах, образованных одновалентными ns атомами: Li (1,63 эВ/атом) и Na (1,10 эВ/атом).

Димеры Be, Mg и Ca очень слабо связаны эффектами электронной корреляции, они не стабильны в приближении Хартри-Фока. Энергия связи димеров щелочноземельных металлов всего от двух до четырех раз больше, чем энергия связи в димерах Kr₂ и Xe₂. Таким образом, димеры щелочноземельных металлов могут быть отнесены к ван-дер-ваальсовым молекулам. Ситуация кардинально меняется при переходе к многоатомным кластерам, даже к тримерам (см. разд. 4.3.2). Это очевидное проявление многочастичных эффектов. Для того чтобы прояснить детали связывания в кластерах щелочноземельных металлов, необходимо провести сравнительное исследование связывания в кластерах Be, Mg и Ca.

Таблица 4.7. Энергия взаимодействия димеров щелочноземельных металлов при равновесном расстоянии на различных уровнях расчета [59] (ккал/моль)

Димер	E_{int}^{SCF}	$\epsilon_{MP}^{(2)}$	$\epsilon_{MP}^{(3)}$	$\epsilon_{MP}^{(4)}$	ΔE^{corr}	E_{int}^{MP4}
Be ₂						
$R_0 = 2,56 \text{ \AA}$	6,12	-6,71	-0,81	-0,43	-7,94	-1,83
Mg ₂						
$R_0 = 3,92 \text{ \AA}$	1,62	-2,34	-0,32	-0,06	-2,72	-1,09
Ca ₂						
$R_0 = 4,56 \text{ \AA}$	1,05	-2,56	-0,46	-0,17	-3,19	-2,14

Нижеследующий анализ основан на изучении энергии взаимодействия и ее многочастичного разложения для кластеров Be_n, Mg_n, и Ca_n ($n = 2$ и 3), проведенный в работах [59, 60]; все расчеты проведены в рамках метода Хартри–Фока и теории возмущений Мёллера–Плессе MP4(SDTQ), что позволяет отдельно изучать картину ССП и вклады электронной корреляции, а также провести физический анализ каждого члена в разложении энергии димера и тримера.

4.4.3.2 Природа связи в димерах и тримерах

В приближении ССП энергия взаимодействия в основном состоянии димеров Be₂, Mg₂ и Ca₂ положительна на любых расстояниях, то есть потенциальная кривая не имеет минимума. Лишь энергия электронной корреляции стабилизирует димеры атомов с замкнутой электронной оболочкой. Энергия взаимодействия в равновесной геометрии представлена в табл. 4.7. Равновесное расстояние увеличивается с $R_0 = 2,56 \text{ \AA}$ для Be₂ до $R_0 = 4,56 \text{ \AA}$ у Ca₂. Увеличение равновесного расстояния в ряду Be₂, Mg₂, Ca₂ хорошо коррелирует с увеличением среднего радиуса валентной оболочки атома. Однако энергия связи ведет себя немонотонно: уменьшение E_b с 1,83 ккал/моль⁻¹ для Be₂ до 1,09 ккал/моль⁻¹ для Mg₂ сменяется увеличением E_b до 2,14 ккал/моль⁻¹ в димере Ca₂. Равновесное расстояние в Ca₂ очень велико (4,56 Å), и можно было бы ожидать, что связь Ca–Ca слабее связи в Mg₂. Однако это не так; увеличение равновесного расстояния в Ca₂ по сравнению с Mg₂ не приводит к ослаблению связи. Это может быть объяснено меньшей величиной отталкивательной энергии ССП и большим корреляционным притяжением на равновесном расстоянии димера Ca₂ в сравнении с таковым для Mg₂ (см. табл. 4.7). Аналогичное немонотонное изменение энергии связи наблюдается и у тримеров: $E_b = 25,9, 7,12$ и $11,66$ ккал/моль⁻¹ для Be₃, Mg₃ и Ca₃ соответственно (табл. 4.8). Следует ожидать, что данная тенденция сохранится и в больших кластерах, поскольку для твердых щелочноземельных металлов энергия когезии и температура плавления демонстрируют схожее поведение.

Согласно (4.50), ССП энергия взаимодействия может быть представлена в виде суммы трех компонент: $\epsilon_{el}^{(1)}$, $\epsilon_{exch}^{(1)}$ и ΔE_{def}^{SCF} . Электростатическая $\epsilon_{el}^{(1)}$ и обменная $\epsilon_{exch}^{(1)}$ энергии отвечают первому порядку теории возмущений; таким образом, они соответствуют невозмущенной волновой функции. Третий член, содержащий индукционные взаимодействия, не может быть отделен от обменного. Индукционные силы поляризуют орбитали приближения ССП, соответственно $\Delta E_{def}^{SCF} \equiv \Delta E_{ind-exch}^{def}$ определена на деформированных (релаксировавших) орбиталях.

Атомы с замкнутыми оболочками не обладают мультипольными моментами и их электростатическое и индукционное взаимодействия возникают исключительно благодаря эффектам перекрытия; отсюда следует их короткодействующий характер. Основной вклад в E_{int}^{SCF} дает обменное взаимодействие $\epsilon_{exch}^{(1)}$. Для атомов с замкнутыми оболочками (таких, как атомы благородных газов)¹⁾ оно имеет отталкивательный характер и объясняет нестабильность димеров щелочноземельных металлов в приближении ССП. Димеры стабилизируются силами притяжения, возникающими при учете электронной корреляции.

На больших расстояниях энергия электронной корреляции может быть интерпретирована как дисперсионная энергия, см. гл. 3, табл. 3.7. На промежуточных расстояниях, когда перекрытие валентных оболочек атомов становится значимым, дисперсионные силы не могут быть определены без учета обмена.

Как следует из анализа, проведенного выше, для изучения стабильности кластеров атомов с замкнутыми оболочками следует рассматривать взаимное влияние двух видов взаимодействий: обменного и дисперсионного. В димерах обменное взаимодействие приводит к отталкиванию. Основным стабилизирующим фактором в димерах являются дисперсионные силы. Таким образом, природа связи в димерах щелочноземельных металлов физическая. В значительной мере они могут быть отнесены к ван-дер-ваальсово-связанным молекулам (как и кластеры инертных газов).

Вернемся, однако, к тримерам. В табл. 4.8 представлена энергия взаимодействия (в приближении Хартри–Фока и MP4) для тримеров Be_3 , Mg_3 и Ca_3 с геометрией равностороннего треугольника. Тримеры, как и димеры, нестабильны в приближении ССП. Согласно работе [59], энергия ССП положительна при всех расстояниях. С другой стороны, корреляционные поправки отрицательны и приводят к стабилизации тримеров. Связывание в тримерах намного более сильное, чем в димерах, особенно в случае Be_3 , где энергия связи $E_b = 25,9$ ккал/моль в 14 раз больше, чем энергия связи в димере Be_2 , которая имеет ван-дер-ваальсов характер.

¹⁾ Не следует путать $\epsilon_{exch}^{(1)}(ab)$ с $E_2(N)$, знак которой обсуждался в разд. 4.2. Даже в приближении ССП $E_2(N)$ содержит $\epsilon_{el}^{(1)}$ и ΔE_{def}^{SCF} в дополнение к $\epsilon_{exch}^{(1)}$; при учете электронной корреляции она включает также ΔE_2^{corr} .

Таблица 4.8. Энергия взаимодействия и ее многочастичное разложение в равновесной геометрии (симметрия C_{3v}) тримеров щелочноземельных металлов [59] (в ккал/моль $^{-1}$)

Тример	E_{int}^{MP4}	E_{int}^{SCF}	ΔE_{corr}	E_2^{MP4}	E_2^{SCF}	ΔE_2^{corr}	E_3^{MP4}	E_3^{SCF}	ΔE_3^{corr}	$\frac{E_3^{MP4}}{E_2^{MP4}}$
Be ₃										
$R_0 = 2,24 \text{ \AA}$	-25,90	0,60	-26,50	-0,79	35,45	-36,24	-25,11	-34,80	9,75	31,8
Mg ₃										
$R_0 = 3,32 \text{ \AA}$	-7,12	8,06	-15,18	-0,15	15,00	-15,15	-6,97	-6,94	-0,03	46,5
Ca ₃										
$R_0 = 4,12 \text{ \AA}$	-11,66	2,16	-13,82	-4,44	9,15	-13,59	-7,22	-6,98	-0,23	1,6

Более детальный анализ природы связывания может быть проведен при использовании многочастичного разложения энергии взаимодействия:

$$E_{int}^{MP4}(A_3) = E_2^{MP4}(A_3) + E_3^{MP4}(A_3). \quad (4.84)$$

Результаты приведены в табл. 4.8. Чрезвычайно большие значения отношения трехчастичной энергии к двухчастичной для равновесных конфигураций Be_3 и Mg_3 связаны с практически нулевыми значениями двухчастичных энергий взаимодействия. Таким образом, можно прийти к заключению, что в рамках многочастичного разложения энергии взаимодействия основным фактором стабильности тримеров Be_3 и Mg_3 являются трехчастичные силы. Для тримера Ca_3 двухчастичный вклад в энергию взаимодействия существенен и составляет 38%, хотя основной вклад в стабильность вносят трехчастичные взаимодействия.

Аналогично полной энергии двух- и трехчастичные энергии взаимодействия могут быть разложены на ССП компоненту и вклад электронной корреляции:

$$E_n^{MP4} = E_n^{SCF} + \Delta E_n^{corr}, \quad n = 2, 3. \quad (4.85)$$

Двухчастичная энергия ССП для равностороннего треугольника равна

$$E_2^{SCF}(A_3) = 3E_{int}^{SCF}(A_2). \quad (4.86)$$

Видно, что физический смысл двухчастичной энергии ССП в тримерах совпадает с энергией взаимодействия на уровне ССП в димерах: в ней доминируют обменные взаимодействия, отталкивающие атомы с замкнутыми оболочками. Вклады притяжения от электростатических и индукционных сил меньше, чем отталкивательный вклад от обменных, что является причиной “положительности” $E_2^{SCF}(A_3)$ у всех тримеров щелочноземельных металлов.

Ситуация меняется для трехчастичной энергии ССП. Основной вклад в $E_3^{SCF}(A_3)$ дают трехчастичные обменные силы. Эти силы возникают ввиду трехчастичного обмена, который “перемешивает” электроны всех трех атомов. В системах с атомами с замкнутыми оболочками, в противоположность силам двухчастичного обмена, трехчастичные обменные силы приводят к притяжению и вносят вклад в стабилизацию тримеров.

Двухчастичная энергия электронной корреляции $\Delta E_2^{corr}(A_3)$, как и в случае димеров, на больших расстояниях сводится к дисперсионной энергии. На средних расстояниях она содержит как обменный, так и дисперсионный вклады, которые нельзя разделить. Обменные эффекты уменьшают дисперсионное притяжение; тем не менее двухчастичная электронная корреляция вносит значительный вклад в образование тримера, особенно в случае тримеров Mg_3 и Ca_3 .

Трехчастичная энергия электронной корреляции, $\Delta E_3^{corr}(A_3)$, на больших расстояниях может быть представлена в форме дисперсионной энергии Аксильрода–Теллера–Муто (4.64). Для равностороннего треугольника она преобразуется к виду (4.66). Согласно (4.66), трехчастичная дисперсионная энергия положительна, как и ΔE_3^{corr} на больших расстояниях. На промежуточных

расстояниях отрицательные вклады от трехчастичного обмена и перекрывания приводят к отрицательным значениям ΔE_3^{corr} . Это наблюдается для Ca_3 и вблизи равновесной геометрии для Mg_3 (см. табл. 4.8).

Энергия связи в тримерах щелочноземельных металлов намного больше, чем в димерах: в Be_3 в 14 раз больше, в Mg_3 и Ca_3 от 5 до 7 раз больше, чем соответствующая энергия связи в димерах. Решающую роль в стабильности тримеров играют трехчастичные силы. Причина состоит в том, что при равновесных расстояниях притягивающие взаимодействия ΔE_2^{corr} практически компенсированы отталкивательными ΔE_2^{SCF} . Для тримера Ca_3 двухчастичные вклады не малы (38%), хотя трехчастичные силы остаются основным виновником стабильности тримера. Решающая роль в стабилизации принадлежит трехчастичным силам. Они приводят к образованию “плоскостных” π -связей, см. разд. 4.3.3. Таким образом, в отличие от ван-дер-ваальсово связанных димеров связывание в тримерах щелочноземельных металлов имеет химическую природу.

4.4.3.3 Заселенность вакантных орбиталей в атомах

Поучительно изучить заселенность вакантных орбиталей атомов в димерах и тримерах. В 1980-х гг. Баушлихер с соавт. [61, 62] пришли к заключению, что возбуждение ns -электронов на np -орбитали, приводящее к sp -гибридизации, является основным механизмом, ответственным за связывание в кластерах щелочноземельных металлов. Этот вывод был основан на изучении маллиkenовской заселенности в рамках метода ССП для тетрамеров, стабильных на этом уровне расчета. Позже проведенный в работах [59, 60] более точный анализ натуральных связевых орбиталей (NBO, Natural Bond Orbitals) при расчетах с учетом электронной корреляции подтвердил, что возбуждение ns -электронов на np -орбитали в кластерах щелочноземельных металлов имеет место, причем в заметной мере, однако оно не влечет за собой обязательное связывание.

В табл. 4.9 представлена заселенность валентных орбиталей в димерах и тримерах. Можно видеть, что заселенность не только p -, но даже d -орбиталей заметно отлична от нуля, особенно для кластеров Ca . Это коррелирует с экспериментальными значениями энергий возбуждения ΔE_{at} [63] атомов. Согласно работе [63], энергия $4s \rightarrow 3d$ -возбуждения в атоме Ca даже ниже, чем энергии $ns \rightarrow np$ -возбуждений в атомах Be и Mg . С другой стороны, нет количественной связи между ΔE_{at} и заселенностями Δn_l . Величина ΔE_{at} ($ns \rightarrow np$) в Be больше, чем в Ca ; тем не менее np -заселенность в кластерах Be также больше, чем в кластерах Ca .

Заселенности валентных натуральных связевых орбиталей в приближении МР4 были рассчитаны и для изолированных атомов. Следовало ожидать, что включение электронной корреляции приведет к некоторому заселению вакантных молекулярных орбиталей, однако полученные значения оказались на удивление велики. p -Заселенность в атомах Mg и Ca оказалась лишь ненамного меньше, чем в димерах, а в атоме Be p -заселенность составляет 0.7 от таковой

Таблица 4.9. Результирующая валентная заселенность Δn_l для изолированных атомов щелочноземельных металлов и их кластеров при равновесной геометрии, полученная анализом натуральных связевых орбиталей (NBO) в приближениях ССП и МР4 [59]^a

A_n	SCF				MP4			
	ns	$(n+1)s$	np	nd	ns	$(n+1)s$	np	nd
Be	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,135	0,004	0,130	0,001
Be ₂	-0,044	0,006	0,037	0,001	-0,199	0,008	0,185	0,006
Be ₃	-0,257	0,005	0,246	0,005	-0,315	0,009	0,288	0,016
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,112	0,004	0,105	0,003
Mg ₂	-0,007	0,001	0,005	0,000	-0,123	0,004	0,113	0,005
Mg ₃	-0,045	0,002	0,040	0,002	-0,173	0,005	0,154	0,012
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,138	0,003	0,124	0,011
Ca ₂	-0,016	0,002	0,011	0,003	-0,161	0,005	0,139	0,018
Ca ₃	-0,074	0,003	0,057	0,015	-0,299	0,006	0,184	0,039

^aДля атомов $\Delta n_l^{MP4}(A) = n_l^{MP4}(A) - n_l^{SCF}(A)$, для кластеров $\Delta n_l^{MP4}(A_n) = n_l^{MP4}(A_n) - n_l^{SCF}(A)$; похожее определение дается для Δn_l^{SCF} следовательно $\Delta n_l^{SCF}(A) = 0$.

в Be₂. Таким образом, при изучении влияния межатомного взаимодействия на перенос электронов на вакантные орбитали для сравнения следует рассматривать атомные p -заселенности. Отсюда также следует, что атомы щелочноземельных металлов, традиционно рассматриваемые как атомы с замкнутыми ns -оболочками, могут в некоторой степени демонстрировать анизотропное p -подобное поведение.

Можно поставить вопрос о смысле дробных зарядов в табл. 4.9. Ответ заключается в том, что эти дробные величины есть средние числа заполнения атомных состояний, а не реальные дробные заряды. В анализе натуральных связевых орбиталей они появляются как коэффициенты в разложении одночастичной матрицы плотности по натуральным орбиталам:

$$D(x|x) = \sum_{nl} c_{nl} \varphi_{nl}^2(x). \quad (4.87)$$

Так, заселенности основного состояния Be в приближении МР4 таковы:

$$K_0^{MP4} : 1s^2 2s^{1.87} 2p^{0.13}.$$

В теории возмущений Мёллера–Плессе значимы только двукратные возбуждения, и волновая функция основного состояния атома Be с хорошей точностью может быть представлена как линейная комбинация двух конфигураций:

$$\Psi_0^{MP4}(\text{Be}) = a\Psi(1s^2 2s^2, {}^1S) + b\Psi(1s^2 2p^2, {}^1S) \quad (4.88)$$

с $b \ll a$. Это приводит к дробным средним числам заселенности.

Следует принять во внимание, что некоторые атом-атомные взаимодействия, увеличивающие заселенности вакантных орбиталей, не влекут за собой связывания. Это может быть подтверждено анализом заселенности валентных орбиталей кластеров щелочноземельных металлов на уровне ССП. Согласно табл. 4.9, заселенность атомных p -подуровней не является пренебрежимо малой, особенно для тримеров. Однако на уровне ССП димеры и тримеры не являются стабильными. Таким образом, в целом отталкивательное ССП взаимодействие приводит к заселению вакантных орбиталей, тогда как возникающая гибридизация, однако, не влечет связывания в димерах и тримерах.

Расчеты, выполненные в работе [61], проведены в приближении ССП. В этом приближении в изолированных атомах вакантные орбитали не заселены. Установлено, что степень заселения p -орбиталей в различных тетрамерах (стабильных в приближении ССП) пропорциональна их энергиям диссоциации. Однако, если учесть ненулевую заселенность p -орбиталей изолированных атомов при учете электронной корреляции, пропорциональность нарушается. Это очевидно для димеров: p -заселенность максимальна в Be_2 , в то время как прочность связи максимальна в Ca_2 . Для димеров заселенность p -орбиталей не сильно отличается от атомной, в то время как для тримеров увеличение p -заселенности весьма велико. Хотя она непосредственно и не пропорциональна прочности связи, но тем не менее качественно отражает тенденцию упрочнения связи с увеличением вклада p -орбиталей.

Более детальную информацию о природе связи можно получить из карт разностной электронной плотности. Общая разностная плотность определена, по аналогии с энергией взаимодействия (4.6), как разность молекулярной и атомных электронных плотностей. Разбиение разностной плотности на двух- и трехчастичные вклады проводится по аналогии с разбиением энергии взаимодействия (4.9)–(4.12). На рис. 4.6 и 4.7 показана общая разностная плотность и ее двух- и трехчастичные части в плоскости Be_3 и в перпендикулярной плоскости, проходящей через середину связи $\text{Be}-\text{Be}$. Двухчастичная разностная плотность имеет положительное значение вдоль связи $\text{Be}-\text{Be}$, что означает σ -тип связывания (последнее становится более ясным из рис. 4.7а). Двухчастичные дисперсионные взаимодействия не нарушают распределения электронной плотности и, таким образом, перераспределение σ -типа возникает из двухчастичных взаимодействий на уровне ССП, среди которых есть два притягивающих: электростатическое и индукционное. Ввиду значительно отталкивательного двухчастичного обменного взаимодействия притяжения этих двух типов недостаточно, чтобы стабилизировать Be_3 . Отсюда можно заключить, что перераспределение σ -типа, наблюдаемое в двухчастичной разностной плотности, не влечет за собой связывания. Это напоминает ситуацию, когда заселенность p -орбиталей в приближении ССП также не приводит к стабилизации тримера.

Карты электронной плотности (рис. 4.6,а и 4.7,а) также демонстрируют увеличение разностной плотности в несвязывающих областях (области, внешние по отношению к атомам в вершинах треугольника Be_3), что отражает ан-

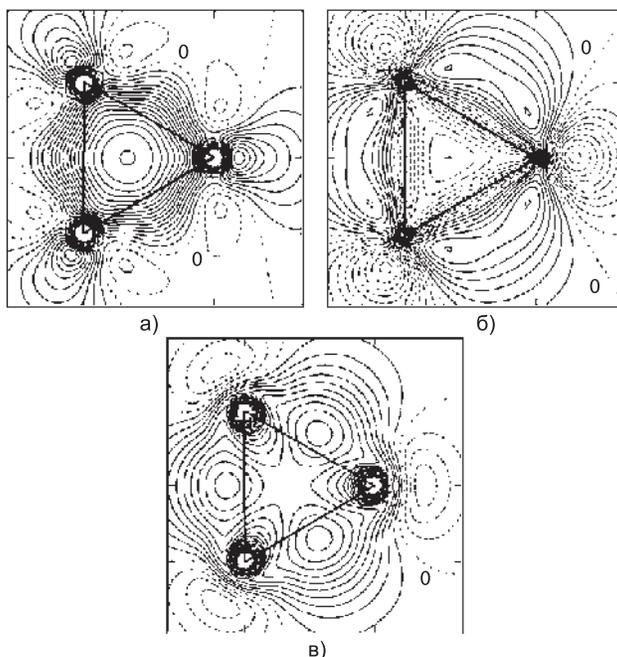


Рис. 4.6. Карты разностной электронной плотности для тримера Be_3 : двухчастичные (а), трехчастичные (б) вклады и полная разностная плотность (в). Сечение построено в плоскости Be_3 . Расстояние между контурами составляет 0,001 электрон/а. е. Узловые линии (линии нулевой плотности) помечены нулями, а сплошные линии отвечают ненулевой электронной плотности.

тисвязывающий (разрыхляющий) характер двухчастичных обменных взаимодействий. Трехчастичные взаимодействия смещают электронную плотность с несвязывающей в связывающую область, поскольку на картах общей разностной плотности усиление электронной плотности наблюдается только в связывающей области (рис. 4.6в).

Согласно рис. 4.6,б и 4.7,б, трехчастичная разностная плотность положительна вне линии $\text{Be}-\text{Be}$ в направлении, перпендикулярном к ней, и отрицательна вне плоскости Be_3 . Таким образом, разностная плотность имеет “плоскостной” π -характер, хотя и несколько смещена наружу от треугольника Be_3 .

На этом изучение химических связей в соединениях, образованных атомами с замкнутыми электронными оболочками в основном состоянии, можно закончить. В последнем разделе мы рассмотрим приближенную аддитивную схему, позволяющую изучать большие неаддитивные системы: многоатомные молекулярные комплексы (включая биомолекулы) и молекулярные кристаллы.

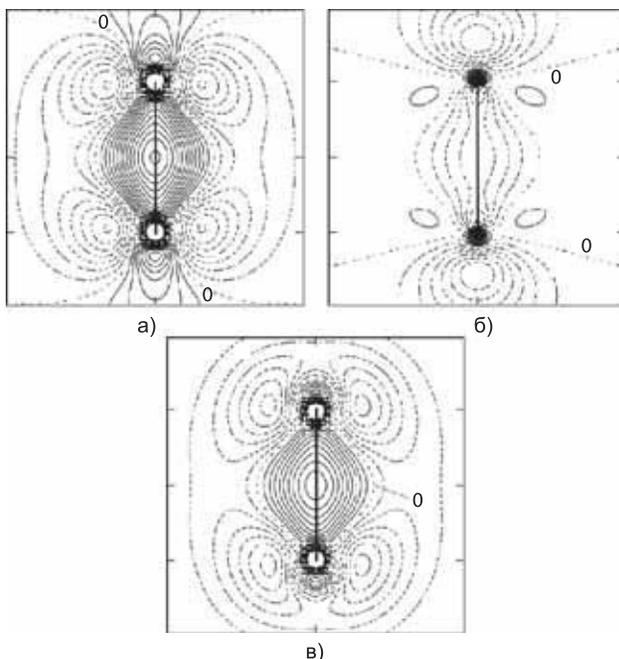


Рис. 4.7. Карты разностной электронной плотности для тримера Be_3 : двухчастичные (а), трехчастичные (б) вклады и полная разностная плотность (в). Сечение построено в плоскости, перпендикулярной плоскости Be_3 и проходящей через центр связи $\text{Be} - \text{Be}$. Расстояние между контурами составляет 0,001 электрон/а.е. Узловые линии (линии нулевой плотности) помечены нулями, а сплошные линии отвечают ненулевой электронной плотности.

4.5 Схема атом-атомных потенциалов и неаддитивность

При изучении взаимодействий между сложными молекулами чрезвычайно привлекательным кажется представить энергию взаимодействия в виде суммы парных энергий взаимодействия отдельных атомов:

$$E_{int}(R) = \sum_{a < b} V_{ab}(R_{ab}), \quad (4.89)$$

причем так, что отдельные парные потенциалы $V_{ab}(R_{ab})$ обладают некоторой универсальностью, например, для данного гомологического ряда. Как обсуждалось в предыдущих разделах, аддитивность имеет место только в случае разреженных газов. Следовательно, представление (4.89) будет содержать эффективные, а не реальные парные энергии взаимодействия с масштабированными значениями параметров. Атом-атомные потенциалы (ААП) с таки-

ми масштабированными параметрами должны быть переносимыми, для того чтобы можно было оценивать взаимодействия между молекулами того же заданного класса.

Хилл [64] впервые предложил описывать взаимодействия атомов или молекулярных групп, не связанных химически, суммой полуэмпирических парных потенциалов. На этом пути он получил конфигурации молекулярных изомеров и потенциальные барьеры, их разделяющие [64]. Другую атом-атомную схему независимо предложил Китайгородский с соавт. [65] для изучения свойств молекулярных кристаллов. Китайгородский выбрал потенциал Бакингема (exp-6):

$$V_{ab}(R_{ab}) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{R_{ab}}{R_0} \right) \right] - \left(\frac{R_0}{R_{ab}} \right)^6 \right\}. \quad (4.90)$$

Он, однако, вместо трех параметров – глубины ямы ϵ , крутизны отталкивательной ветви α и равновесного расстояния R_0 – использовал только R_0 . Два других параметра были фиксированы. Первый предложенный Китайгородским [65] универсальный потенциал имел следующий вид:

$$V_{ab}(R_{ab}) = 3.5 \left[8.6 \cdot 10^3 \exp(-13R_{ab}/R_0) - 0.04 (R_0/R_{ab})^6 \right], \text{ ккал/моль.} \quad (4.91)$$

Позже численные значения коэффициентов были пересмотрены [66, 67]. Потенциал, задаваемый (4.91), не зависит от типа взаимодействующих молекул и имеет одну и ту же глубину для всех пар атомов. Тем не менее применение потенциала (4.91) в рамках аддитивной схемы (4.89) дало возможность определить взаимную ориентацию молекул в элементарной ячейке и оценить энергию сублимации кристаллов углеводородов, удовлетворительно согласующуюся с экспериментом. Вильямс [70] оценил все три параметра ААП (4.90) методом наименьших квадратов с тем, чтобы теплота сублимации, константы упругости и кристаллическая структура ряда молекулярных кристаллов углеводородов описывались более точно. Анализ возможностей атом-атомной аддитивной схемы для расчета свойств молекулярных кристаллах представлен в работах [68, 69].

Помимо изучения молекулярных кристаллов схема атом-атомных потенциалов широко используется в конформационном анализе; к потенциалу (4.90) добавляют прямую электростатическую энергию, энергию искажения валентных углов и так называемую “торсионную” энергию, которые вместе отражают изменение внутримолекулярных взаимодействий по отношению к опорной конформации. Моделирование взаимодействия несвязанных атомов ААП-схемой позволяет получить равновесные конфигурации сложных молекул, соответствующие барьеры и некоторые другие свойства. Показано, что некоторые потенциалы могут давать точность, сравнимую с точностью экспериментальных результатов. Например, численное моделирование равновесных конфигураций 85 алканов, выполненное Энглером с соавт. [71], с параметрами, предложен-

ными Эллинджером с соавт. [72] и самими авторами [71]¹⁾, дало результаты в пределах экспериментальной ошибки для большей части молекул. За редкими исключениями, длины связей воспроизводятся с точностью 0,01 Å, углы – от 1 до 2°, а теплоты образования – с точностью до ~ 1 ккал/моль.

Рамачандран [73] нашел конформации пептидов и сахаров при помощи потенциалов Китайгородского [65], Скотта–Шераги [74], и Флори–Бранта–Миллера [75] и показал, что в случае пептидов все три потенциала дают удовлетворительные результаты, хотя эти потенциалы и ведут себя по-разному в диапазоне 2.2 – 3.8 Å, важном для равновесных конфигураций. Интересно, что в случае сахаров наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто с наиболее идеализированным потенциалом Китайгородского. Новейшие достижения в области ААП моделирования полипептидов и белков представлены в обзоре Васкеса с соавт. [76].

Целью конформационного анализа является нахождение стабильных конформаций молекул или кластеров молекул (см. обсуждение в работе [77]). Одним из предварительных условий успешного поиска является выбор подходящего силового поля молекулы. Метод ААП дает приближенное, но одно из наиболее простых, выражение для силового поля молекулы. В конформационном анализе проблема поиска глобального минимума является очень важной ввиду множественности минимумов на поверхности потенциальной энергии системы [78–80]. Мы вернемся к этой проблеме в разд. 5.4.

Использование различных экспериментальных данных и методов приводит к заметно отличающимся потенциалам для одной и той же пары атомов. Более того, можно получить различные наборы параметров исходя из одного и того же набора экспериментальных данных ввиду неоднозначности процедуры подгонки. Бургос и Бонадео [81] провели аккуратную подгонку параметров потенциала Бакингема:

$$V_{ab}(r_{ab}) = -AR_{ab}^{-6} + B \exp(-CR_{ab}), \quad (4.92)$$

основанную на теплотах сублимации, равновесных параметрах решетки и частот ее колебаний для кристаллов бромзамещенных бензолов. Были найдены два различных набора параметров (табл. 4.10), описывающие экспериментальные данные с одинаковой точностью.

Не только наборы параметров, но и сама аналитическая форма ААП, обладающая той же точностью, может быть различной. Поведение кривых ААП не следует однозначно из свойств исследуемой системы. На рис. 4.8 показаны кривые ААП для пар С–С и Н–Н, полученные в работах [66, 70, 82]. Несмотря на различия в положениях и глубинах минимумов, а также наклонов, все эти потенциалы удовлетворительно описывают геометрии и энергии сублимации кристаллических решеток углеводов. Это подчеркивает слабую чувствительность свойств исследуемых кристаллов к форме потенциала, а также

¹⁾ Примечательно, что параметры, выбранные в работе [71], значительно отличаются от параметров, предложенных в [72].

физическую необоснованность этих потенциалов, роль которых в расчетах сводится к вспомогательной (см. работы [7, 83]).

Реальные ААП должны зависеть от структуры рассматриваемой молекулы, поскольку электронное облако атома искажено по-разному в разных молекулах. Влияние химического окружения и конформации исследуемого димера на параметры ААП, определяемые подгонкой теоретической кривой к экспериментальной, исследовано автором и Родимовой [7]. Как и ожидалось, эти эффекты оказались весьма значимы, что означает, что параметры ААП не могут быть напрямую связаны с определенным физическим свойством, а также то, что все множество физических свойств, использованное в процедуре подгонки, оказывает влияние на величины этих параметров. К примеру, коэффициент при члене R^{-6} не равен дисперсионной постоянной C_6 (ср. с обсуждением эмпирического потенциала Ag–Ag в разд. 4.2). Все происходит именно так, если все параметры ААП подвергаются подгонке. Однако некоторые авторы фиксируют коэффициент при члене R^{-6} , вычисляя его по полуэмпирической формуле для C_6 , с тем, чтобы уменьшить число подгоночных параметров. Следует помнить, что в таких случаях значение этого параметра не является оптимальным.

Необходимо подчеркнуть, что успешное применение схемы ААП к определению оптимальной упаковки молекул в кристалле возможно, только если заданы симметрия и размеры элементарной ячейки. В таких случаях равновесная упаковка оказывается малочувствительной к форме потенциала, она чувствительна только к положению минимума потенциала. Именно поэтому универсальный однопараметрический потенциал Китайгородского (4.91) оказывается достаточным для определения геометрической структуры в рамках заданной симметрии. С другой стороны, выбор правильной симметрии кристалла находится вне пределов точности метода ААП. Например, моноклинная структура бензола, найденная в рамках схемы ААП, во всем диапазоне плотностей оказывается более стабильной, чем ромбическая, в то время как со-

Таблица 4.10. Два эквивалентных набора параметров для атом-атомных потенциалов кристалла бромбензола [81]

		$A, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \text{Å}^6$	$B, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$C, \text{Å}^{-1}$
Br–C	I	730	78 500	3,37
	II	421	118 000	3,57
Br–Br	I	4 580	149 000	3,14
	II	7 830	64 300	2,78
Br–H	I	555	18 050	3,44
	II	401	20 900	3,55

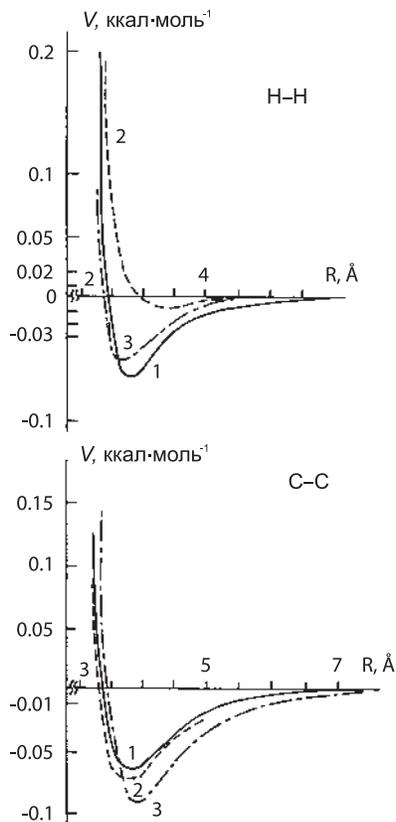


Рис. 4.8. Атом-атомные потенциалы для Н – Н и С – С пар: 1 – Китайгородский [66]; 2 – Вильямс [70]; 3 – Полтев [82].

гласно экспериментальным данным, моноклинная структура стабильна лишь при давлениях выше 12 кбар [68].

Потенциал Бакингема (4.90) не содержит члена прямого электростатического взаимодействия. Члены такого вида могут быть введены в атом-атомную схему лишь как сумма кулоновых взаимодействий зарядов, расположенных на атомах. Эти заряды могут быть определены при помощи любого квантово-химического приближения. По Китайгородскому [68], включение кулоновых членов не помогает ввиду малого вклада электростатических взаимодействий в энергию молекулярных кристаллов, по крайней мере кристаллов углеводородов, и самой неоднозначности атомных зарядов. Первоначально Вильямс [70] также не рассматривал энергию прямого электростатического взаимодействия. Однако в следующей публикации [84] он привел аргументы в пользу включения кулоновой энергии в ААП.

Если включение кулоновой энергии в атом-атомную схему для случая кристаллов может быть предметом дискуссий, то ее учет при изучении конформаций молекул и кластеров [74, 76] необходим. Это очевидно, например, в случае димеров. Следует отметить, что потенциалы Букангема или Леннард-Джонса, параметризованные по кристаллам или равновесным конформациям молекул, обычно обладают минимумом. Они могут быть отталкивательными, только если дисперсионный член очень мал. Таким образом, если не включить электростатические слагаемые, очень трудно получить отталкивательную потенциальную кривую для димера. Для некоторых ориентаций мономеров прямые электростатические взаимодействия могут приводить к отталкиванию и дестабилизировать комплекс. Например, неэмпирическое изучение димера этилена [85] показало, что квадруполь-квадрупольные и гексадекаполь-гексадекапольные взаимодействия имеют положительный знак для параллельной конфигурации, что определяет отсутствие минимума на потенциальной кривой димера $(C_2H_4)_2$. Следует заметить, что включение электростатического члена в потенциал Вильямса [70], выполненное Базилевским с соавт. [86], не привело к отталкивательной кривой. Для параллельной конфигурации был получен глубокий минимум. Этот поучительный пример показывает, что применение атом-атомных потенциалов, параметризованных по свойствам кристаллов, к исследованию димеров может приводить к качественно неверным результатам. Данный вывод подтвержден исследованиями [87], где было показано, что ААП Вильямса предсказывает наиболее стабильную конфигурацию димера бензола в виде двух параллельных колец с симметрией D_{4h} , что противоречит хорошо известной перпендикулярной ориентации молекул бензола в элементарной ячейке.

Обсуждавшиеся ААП (4.89)–(4.91) не зависят от валентного состояния атома. Таким образом, особенности различного химического окружения атомов в этих схемах ААП не принимаются во внимание. Обменное взаимодействие в существенной степени неаддитивно. Разделение этой неаддитивной величины на аддитивные члены зависит от химической структуры взаимодействующих молекул. Электростатический член определяется атомным зарядом, который также зависит от валентного состояния атома. В работах [74, 82] и многих других построены схемы ААП, учитывающие валентное состояние атомов.

Клементи с сотр. [88, 89] предложил параметризовать ААП не по экспериментальным данным, а по теоретическим поверхностям потенциальной энергии. Был выбран потенциал Леннард-Джонса (6-12), модифицированный кулоновым членом:

$$V_{ab}^{\alpha\beta}(r_{ab}) = -\frac{A_{ab}^{\alpha\beta}}{R_{ab}^6} + \frac{B_{ab}^{\alpha\beta}}{R_{ab}^{12}} + C_{ab}^{\alpha\beta} \frac{q_a^\alpha q_b^\beta}{R_{ab}}, \quad (4.93)$$

где индексы a и b обозначают атомы A и B в молекуле соответственно; α и β указывают на тип атома; q^α – заряды атомов, полученные теоретическим расчетом; $A_{ab}^{\alpha\beta}$, $B_{ab}^{\alpha\beta}$ и $C_{ab}^{\alpha\beta}$ – определяемые параметры. Были введены классы атомов, учитывающие валентные состояния атомов в молекулах и их заряды q . В работе [88] определены потенциалы вида (4.93) для взаимодействия 21 ами-

нокислоты с водой при введении в рассмотрение 23 типов атомов аминокислот. В результате были построены 46 ААП для того, чтобы описать потенциальные кривые взаимодействия аминокислота–вода. ААП (4.93) были также использованы для описания взаимодействия между четырьмя основаниями ДНК с водой [89] и другими биологически важными системами [90] (см. детали расчетов в работах [91, 92]). Метод переносимых ААП, основанный на аппроксимации теоретических кривых, был также развит в работах [93, 94].

Заключительное замечание. Иногда в статьях, посвященных основам метода ААП, см. [68], утверждается, что ААП-подход имеет квантово-механическое обоснование благодаря выполнению приближения Борна–Оппенгеймера. Данное утверждение основано на недопонимании. Адиабатическое приближение позволяет рассматривать движение электронов при неподвижных ядрах, и, фиксируя ядра, говорить о координатах атомов. Это служит необходимым условием рассмотрения взаимодействия отдельных атомов. Однако электроны не локализованы и электронная плотность в молекулах не может быть представлена в виде суммы электронных плотностей отдельных атомов. Таким образом, нельзя говорить, что квантовая механика дает обоснование методу ААП. Обоснование этого метода исключительно утилитарное: достигаемое согласие между вычисленными и измеренными свойствами.

Литература

1. H.V. Casimir and D. Polder, *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
2. V. Heine, I.G. Robertson, and M.C. Payne, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A **334**, 393 (1991).
3. W. Kolos, F. Nieves, and O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 431 (1976).
4. J.P. Daudey, O. Novaro, W. Kolos, and M. Berrondo, *J. Chem. Phys.* **71**, 4297 (1979).
5. I.G. Kaplan, R. Santamaría, and O. Novaro, *Mol. Phys.* **84**, 105 (1995).
6. I.G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, and O. Novaro, *Phys. Rev. A* **53**, 2493 (1996).
7. И.Г. Каплан, О.Б. Родимова, *ДАН СССР*, **256**, 1174 (1982).
8. W.J. Meath and R.A. Aziz, *Mol. Phys.* **52**, 225 (1984).
9. J. Hernández-Cobos, I.G. Kaplan, and J.N. Murrell, *Mol. Phys.* **92**, 63 (1997).
10. I.G. Kaplan, J.N. Murrell, S. Roszak, and J. Leszczynski, *Mol. Phys.* **100**, 843 (2002).
11. I.G. Kaplan, I. Garzón, R. Santamaría, B.S. Vaisberg, and O. Novaro, *J. Mol. Structure (Theochem)* **398-399**, 333 (1997).
12. I.G. Kaplan, R. Santamaría, and O. Novaro, *Int. J. Quantum Chem.* **55**, 237 (1995).
13. M. Ross and B. Alder, *J. Chem. Phys.* **46**, 4203 (1967).
14. G.C. Maithland, M. Rigby, E.B. Smith, and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
15. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кэртисс, Р. Бэру, *Молекулярная теория газов и жидкостей*. – М.: ИЛ, 1961.
16. A.E. Sherwood, A.J. de Rocco and E.A. Masson, *J. Chem. Phys.* **44**, 2984 (1966).
17. J.A. Barker and A. Pompe, *Austr. J. Chem.* **21**, 1683 (1968).

18. K. Datta and A.K. Barna, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **5**, 1676 (1972).
19. M. J. Elrod and R.J. Saykally, *Chem. Rev.* **94**, 1975 (1994).
20. О. Синагоглу, в сб. *Современная квантовая химия*, ред. О. Синагоглу. – М.: Мир, 1968, т.2, с.230.
21. В. Липтгей, в сб. *Современная квантовая химия*, ред. О.Синагоглу. – М.: Мир, 1968, т.2, с.179.
- 21*. Н.Г. Бахшев, *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. – Л.: Наука, 1972.
22. N.R. Kestner and O. Sinanoğlu, *J. Chem. Phys.* **38**, 1730 (1963).
23. J.A. Barker, D. Henderson and W.R. Smith, *Mol. Phys.* **17**, 579 (1969).
24. A. Karpfen and P. Schuster, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 459 (1976).
25. P.O. Löwdin, *A Theoretical Investigation into some Properties of Ionic Crystal* (Thesis Uppsala University, Almquist and Wiksells, 1948).
26. М.Борн, К. Хуанг, *Динамическая теория кристаллических решеток*. – М: ИЛ, 1958.
27. A.E. Carlsson and N.W. Aschcroft, *Phys. Rev. B* **27**, 2101 (1983).
28. F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti, *Phil. Mag. A* **58**, 213 (1988).
29. I.G. Kaplan, *Adv. Quant. Chem.* **31**, 137 (1999).
30. I.G. Kaplan, *CAM-94 Physics Meeting, AIP Conference Proceedings 342*, Woodbury, New York, 1995, p.154.
31. P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **2**, 207 (1959).
32. G. Chałasiński, M.M. Szcześniak, and S.M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* **92**, 2481 (1990).
33. M.M. Szcześniak, G. Chałasiński, and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **99**, 6732 (1993).
34. I.G. Kaplan, *Polish J. Chem.* **72**, 1454 (1998).
35. И.Г. Каплан, Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982.
36. H. Margenau and N.R. Kestner, *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon Press, New York, 1971.
37. В.М. Axilrod and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **11**, 299 (1943).
38. J. Mutto, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **17**, 629 (1943)
39. M.R. Aub and S. Zienau, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **257**, 464 (1960).
40. Т. Kihara, *Adv. Chem. Phys.* **11**, 1045 (1956).
41. A. Dalgarno and W.D. Davidson, *Adv. Atom. Molec. Phys.* **2**, 1 (1966).
42. W.L. Bade, *J. Chem. Phys.* **27**, 1280 (1957); *Ibid.* **28**, 282 (1958).
43. R.J. Bell, *J. Phys. B* **3**, 751 (1970).
44. S.F. O'Shea and W.J. Meath, *Mol. Phys.* **28**, 1431 (1974); *Ibid.* **31**, 515 (1976).
45. J.A. Barker, In *Rare Gas Solids*, eds. M.L. Klein and J.A. Venables, Academic Press, London, 1976, Chapter 4.
46. J.A. Barker, *Mol. Phys.* **57**, 155 (1986).
47. B.H. Wells and S. Wilson, *Mol. Phys.* **57**, 21 (1986).
48. B.M. Wells, *Mol. Phys.* **61**, 1283 (1987).
49. O. Novaro, *Kinam* **2**, 175 (1980).
50. B.H. Wells and S. Wilson, *Mol. Phys.* **66**, 457 (1989).
51. G. Chałasiński and M.M. Szcześniak, *Chem. Rev.* **94**, 1723 (1994).
52. G. Chałasiński, M. Szcześniak, and R.A. Kendall, *J. Chem. Phys.* **101**, 8860 (1994).
53. P. Habitz, P. Bagus, P. Siegbahn, and E. Clementi, *Int. J. Quant. Chem.* **23**, 1803 (1983).

54. G. Chałasiński, M.M. Szcześniak, P. Cieplak, and S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **94**, 2873 (1991).
55. W. Klopper, M. Schutz, H. Luthi, and S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **103**, 1 (1995).
56. R. Santamaría, I.G. Kaplan, and O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 395 (1994).
57. I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **74**, 241 (1999).
58. F. Luo, G. Kim, G.C. Mc Bane, C.F. Giese, and W.R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **98**, 9687, 10086 (1993).
59. I.G. Kaplan, S. Roszak, and J. Leszczinski, *J. Chem. Phys.* **113**, 6245 (2000).
60. I.G. Kaplan, S. Roszak, and J. Leszczinski, *Adv. Quant. Chem.* **40**, 257 (2001).
61. C.W. Bauschlicher, V. Bagus, and B.N. Cox, *J. Chem. Phys.* **77**, 4032 (1982).
62. S.P. Walch and C.W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **83**, 5735 (1985).
63. C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circular of the NBS 467, Washington, D.C., 1949, Vol.1.
64. T.L. Hill, *J. Chem. Phys.* **14**, 465 (1946); *Ibid.* **16**, 399 (1948).
65. A.I. Kitaigorodsky, *Tetrahedron* **14**, 230 (1961).
66. А.И. Китайгородский, К.В. Мирская, *Кристаллография* **6**, 507 (1961); **9**, 174 (1964).
67. А.И. Китайгородский, К.В. Мирская, А.Б. Товбис, *Кристаллография* **13**, 225 (1968).
68. A.I. Kitaigorodsky, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 133 (1978).
69. A.J. Pertsin and A.I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method. Applications to Organic Molecular Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
70. D.E. Williams, *J. Chem. Phys.* **45**, 3770 (1966); *Ibid.* **47**, 4680 (1967).
71. E.M. Engler, J.D. Andose, and P.V.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973).
72. N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller, and D.H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971).
73. *Conformation of Biopolymers*, ed. G.N. Ramachandran, Academic Press, London, 1967.
74. R.A. Scott and H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **45**, 2091 (1966).
75. P.J. Flory, D.A. Brant, and W.J. Miller, *J. Mol. Biol.* **23**, 47 (1967).
76. M. Vásquez, G. Némethy, and H.A. Scheraga, *Chem. Rev.* **94**, 2183 (1994).
77. I. Kolossváry and W.C. Guida, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P.v.R. Schleyer, Wiley & Sons, London, 1998, 513-520.
78. Z. Li and H.A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84**, 6611 (1987).
79. L. Piela, J. Kostrowicki, and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **93**, 3339 (1989).
80. J.P.K. Doye and D.J. Wales, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1357 (1998).
81. E. Burgos and H. Bonadeo, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 475 (1977).
82. В.И. Полтев, *Кристаллография* **22**, 453 (1977).
83. И.Б. Голованов, М.В. Волькенштейн, *ДАН СССР* **236**, 279 (1977).
84. D.E. Williams, *Acta Cryst. A* **30**, 71 (1974).
85. P.E.S. Wormer and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **62**, 3326 (1975).
86. М.В. Базилевский, С.Н. Еловский, В.А. Тихомиров, *Теор. и экп. химия* **14**, 156 (1978).
87. В.М. Промыслов, И.А. Мисуркин, А.А. Овчинников, *Теор. и экп. химия* **12**, 591 (1976).
88. E. Clementi, F. Cavallone, and R. Scordamaglia, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5531 (1977).

89. R. Scordamaglia, F. Cavallone, and E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5545 (1977).
90. G. Corongiu and E. Clementi, *Gazzetta Chimica Italiana* **108**, 273 (1978).
91. E. Clementi, *Computational Aspects for Large Chemical Systems*. Lecture Notes in Chemistry, Vol.19, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
92. E. Clementi, G. Corongiu, and G. Ranghino, *J. Chem. Phys.* **74**, 578 (1981).
93. S. Lifson, A.T. Hagler, and P.J. Dauber, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5111 (1979).
94. W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2011, 2016 (1979); *Ibid.*, **103**, 335 (1981).
- 95*. O. Guzman and F. del Rio, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, 3989 (2007).

5.1 Полуэмпирические модельные потенциалы

Модельные потенциалы с экспериментально определенными параметрами и простым аналитическим представлением широко используются при решении различных физических и химических задач [1–3]. Простая форма потенциала зачастую позволяет получить аналитическое решение для рассматриваемой задачи. Как правило, аналитическое представление основано на теоретических концепциях теории межмолекулярных взаимодействий с учетом наиболее значимых вкладов для различных типов межмолекулярных взаимодействий (см. гл. 2). Благодаря развитию вычислительной техники в последнее десятилетие используются потенциалы с более сложными аналитическими функциональными выражениями, зависящими от большого числа параметров. Модельные потенциалы широко применяются при изучении кластеров и конденсированной фазы методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

Далее в этой главе будут рассмотрены некоторые широко распространенные модельные потенциалы.

5.1.1 Потенциал жестких сфер

Простейшей моделью атома является твердая непроницаемая сфера. Такая сфера описывается простейшей однопараметрической функцией:

$$V(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq \sigma, \\ 0, & R > \sigma \end{cases} \quad (5.1)$$

где σ есть радиус сферы (рис. 5.1,а). Такой потенциал обычно используется там, где достаточно качественное решение. Например, при изучении атомных смещений, вызванных облучением твердых тел, применение потенциала (5.1) позволяет оценить порядок величины числа смещенных атомов и их распределение по энергии. В этой задаче параметр σ можно расценивать как функцию энергии частиц, бомбардирующих твердое тело. Несмотря на кажущуюся

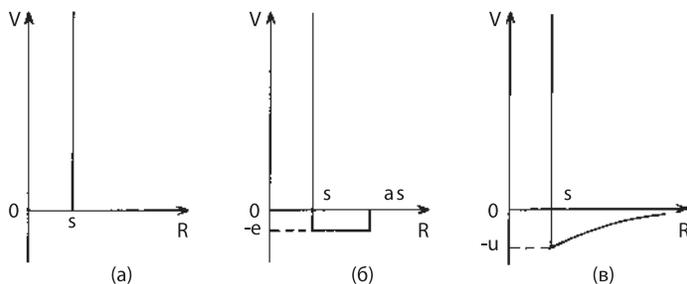


Рис. 5.1. Потенциалы жестких сфер.

примитивность, потенциал (5.1) оказался чрезвычайно полезным также при изучении жидкой фазы.

Часто к потенциалу жестких сфер добавляют слагаемое притяжения. В наиболее простом случае это прямоугольная яма с глубиной ϵ и шириной $\sigma(a - 1)$ (рис. 5.1,б):

$$V(R) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma, \\ -\epsilon, & \sigma < r \leq a\sigma, \\ 0, & r > a\sigma. \end{cases}, \quad (5.2)$$

Преимущество потенциала (5.2) по сравнению с (5.1) заключается в наличии двух параметров, что обеспечивает большую его гибкость при их подгонке.

Другая модификация потенциала жестких сфер, полученная добавкой более реалистичной притягивающей части, носит название *потенциала Сазерленда* ($\infty - 6$), рис. 5.3,в:

$$V(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq \sigma, \\ -u(\sigma/R)^6, & R > \sigma \end{cases}, \quad (5.3)$$

где u — потенциал притяжения при $R = \sigma$.

5.1.2 Потенциал Леннард-Джонса

Общее выражение для данного потенциала следующее:

$$V(R) = \frac{\lambda_n}{R^n} - \frac{\lambda_m}{R^m}. \quad (5.4)$$

Изначально это выражение было предложено Леннард-Джонсом [4] для изучения термодинамических свойств инертных газов, в частности их вириальных

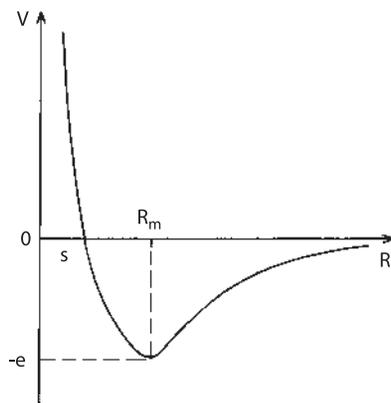


Рис. 5.2. Потенциал Леннарда-Джонса.

коэффициентов; позже он стал широко применяться при изучении различных систем. Так называемый потенциал (6–12) записывается в виде:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right], \quad (5.5)$$

где ϵ — глубина потенциальной ямы при равновесной геометрии $R_m = 2^{1/6}\sigma$, а σ — значение R при $V(R) = 0$ (рис. 5.2). Притягивающая часть отвечает дисперсионному диполь-дипольному взаимодействию. Отталкивательная часть также описывается степенным членом. Выбор степени 12 обусловлен удобством математических расчетов. Значения величин σ и ϵ/k для атомов инертных газов приведены в табл. 5.1.

Потенциал Бакингема (exp-6), см. разд. 1.4, эквивалентен потенциалу Леннарда-Джонса, при этом он лучше обоснован теоретически. Тем не менее из-за удобства применения при вычислениях потенциал Леннарда-Джонса широко используется в различных физических и химических исследованиях. Показатель степени n в отталкивательном слагаемом уравнения (5.4) меняется в различных задачах в диапазоне $n = 12$ –25.

Таблица 5.1. Типичные значения параметров σ и ϵ/k потенциала Леннарда-Джонса для атомов благородных газов [3]

	He-He	Ne-Ne	Ar-Ar	Kr-Kr	Xe-Xe
σ Å	2,556	2,749	3,405	3,60	4,10
ϵ/k К	10,22	35,60	119,8	171,0	221,0

5.1.3 Модификации потенциала Леннарда-Джонса

5.1.3.1 Потенциал (12-6-4)

Слагаемое R^{-6} вносит основной вклад в энергию дисперсионного взаимодействия нейтральных систем. В случае же взаимодействия между ионом и нейтральной молекулой или атомом необходимо учитывать и индукционную энергию для корректного описания энергии взаимодействия. Ведущий член разложения индукционной энергии для подобных систем пропорционален R^{-4} . Поэтому для описания взаимодействия иона с нейтральной системой Мейсон и Шэмп [5] предложили использовать потенциал (12-6-4):

$$V(R) = 2\epsilon \left[(1 + \gamma) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2\gamma \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^4 \right], \quad (5.6)$$

где параметр γ определяет относительный вклад слагаемого, пропорционального R^{-6} . При $\gamma = 1$ потенциал (12-6-4) превращается в потенциал (12-6), а при $\gamma = 0$ — в потенциал (12-4).

5.1.3.2 Потенциал (m -6-8)

Клейн и Хэнли [6] предложили добавить вклад диполь-квадрупольного взаимодействия в потенциал Леннарда-Джонса, а значение m в описании отталкивательной части сделать варьируемым параметром. *Потенциал Клейна-Хэнли*

$$V(R) = \frac{A}{R^m} - \frac{B}{R^6} - \frac{C}{R^8} \quad (5.7)$$

имеет четыре параметра: m , A , B и C . При этом также был использован [6] частный случай потенциала (5.7):

$$V(R) = \epsilon \left[\frac{6 + 2\gamma}{m - 6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^m - \frac{m - \gamma(m - 8)}{m - 6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 - \gamma \left(\frac{R_m}{R} \right)^8 \right], \quad (5.8)$$

где m , γ , ϵ и R_m — параметры. При $\gamma = 0$ потенциал (5.8) переходит в

$$V(R) = \epsilon \left[\frac{6}{m - 6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^m - \frac{m}{m - 6} \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right]. \quad (5.9)$$

При $m = 12$ и $R_m = 2^{1/6}\sigma$ потенциал (5.9) эквивалентен потенциалу Леннарда-Джонса.

Потенциал (5.9) позднее был модифицирован Мейтлендом и Смитом [7], где степень при отталкивательном члене зависит от R следующим образом:

$$m = n + \gamma \left(\frac{R_m}{R} - 1 \right).$$

Такой модифицированный потенциал применялся для описания свойств газов в работе [8]

Потенциал (5.8) достаточно гибок, что позволяет описывать равновесные свойства и коэффициенты переноса различных одноатомных газов с одним и тем же набором параметров. Так, Хэнли и Клейном было показано в работе [9], что наилучшее описание свойств инертных газов достигается при $m = 11$ и $\gamma = 3$. Различные параметризации потенциала (5.8) обсуждаются в работе [10], где показано, что такой потенциал правильно описывает теплопроводность инертных газов.

5.1.3.3 Потенциал Кихары

Для определенных задач, например задач об упаковке молекул в кристалле или жидкости или при нахождении приведенного уравнения состояния, необходимо учитывать молекулярный размер. Кихара [11] предложил модифицировать потенциал Леннарда-Джонса так, чтобы учитывался размер изучаемой молекулы. Согласно его модели каждую молекулу можно представить в виде выпуклого жесткого ротатора, а межмолекулярный потенциал — зависящим от расстояния между поверхностями этих тел. Потенциал Кихары имеет вид

$$V(\rho) = \epsilon \left[\left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^6 \right], \quad (5.10)$$

где ρ — наименьшее расстояние между «поверхностями» взаимодействующих молекул в заданной конформации. Необходимо отметить, что ρ является расстоянием между ближайшими точками молекулы и поэтому зависит от расстояния R между центрами масс молекулы, а также от их размера и относительного расположения. Усреднив по всем ориентациям молекулы, получаем:

$$\rho = R - 1/2 (\bar{\Gamma}_a + \bar{\Gamma}_b), \quad (5.11)$$

где $\bar{\Gamma}_a$ и $\bar{\Gamma}_b$ — средние диаметры молекулы, определяемые из экспериментальных данных по коэффициентам диффузии или другим термодинамическим свойствам [11]. Параметр ρ_0 отвечает минимуму на потенциальной кривой, а ϵ определяет глубину потенциальной ямы.

Оптимизированные значения параметров потенциала (5.10) для некоторых молекул представлены в табл. 5.2. Параметры потенциала взаимодействия между различными молекулами могут быть получены из параметров парных потенциалов одинаковых молекул при помощи следующих приближенных соотношений:

$$\rho_0^{AB} = 1/2 (\rho_0^{AA} + \rho_0^{BB}), \quad \epsilon^{AB} = [\epsilon^{AA}\epsilon^{BB}]^{1/2}. \quad (5.12)$$

Потенциал (5.10) с параметрами, приведенными в табл. 5.2, был использован в работах [11, 12] для вычисления свойств молекулярных кристаллов и агрегатов. Синаноглу [13] использовал потенциал Кихары при изучении межмолекулярных взаимодействий в жидкостях.

Таблица 5.2. Параметры потенциала Кихары для гомомолекулярных димеров [11].

Молекула	$\rho_0, \text{Å}$	$\varepsilon/k, \text{К}$
H ₂	2,62	48,5
N ₂	3,38	128
O ₂	3,12	160
F ₂	2,85	158
CO ₂	3,20	337
CH ₄	3,10	224
CF ₄	3,10	298
C(CH ₃) ₄	3,40	691
SiF ₄	3,10	350
SF ₆	3,00	484
C ₂ H ₆	3,10	420
C ₂ H ₂	3,30	354
цикло-C ₃ H ₆	3,00	630
C ₆ H ₆	3,42	850
цикло-C ₆ H ₁₂	3,10	955

5.1.4 Потенциал Бакингема

Модельный потенциал, предложенный Бакингом [14] в 1938 г., включал в себя слагаемые притяжения, обусловленные дисперсионными диполь-дипольным ($\approx R^{-6}$) и диполь-квадрупольным ($\sim R^{-8}$) взаимодействиями, а отталкивательный вклад был задан экспоненциальной функцией:

$$V(R) = Ae^{-\alpha R} - \frac{\lambda}{R^6} - \frac{\lambda'}{R^8}. \quad (5.13)$$

По сравнению с потенциалом Леннарда-Джонса этот потенциал более сложен для практических расчетов из-за наличия экспоненциального слагаемого. В то же время этот потенциал более реалистичен с физической точки зрения. Потенциал (5.13) содержит четыре параметра.

Широкое использование нашел потенциал Бакингема (exp-6). Он может быть записан в виде:

$$V(R) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] - \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right\}, \quad (5.14)$$

где ϵ — глубина потенциальной ямы, R_m — положение минимума, а α характеризует крутизну ветви экспоненциального отталкивания. Такой потенциал широко использовался во многих приложениях, например, в методе атом-атомных потенциалов [15–17], в которых межмолекулярный потенциал аппроксимируется суммой атом-атомных вкладов, см. обсуждение в разд. 4.5.

Отметим, что потенциал Бакингема не может применяться при малых значениях R , поскольку имеет ложный максимум, и при $R \rightarrow 0$ стремится к $-\infty$

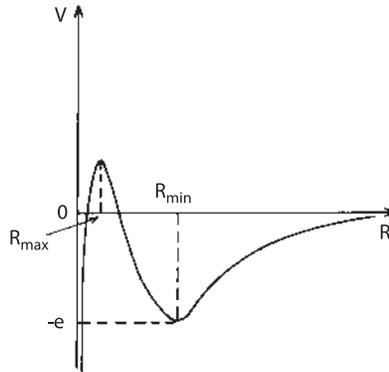


Рис. 5.3. Потенциал Вакингема (замечание: во всех уравнениях в тексте величина R_{min} обозначена как R_m).

(см. рис. 5.3). Поскольку R_{max} мало, простейшим способом устранить этот дефект является введение потенциала жестких сфер при $R \leq R_{max}$:

$$V(R) = \begin{cases} \infty, & R \leq R_{max}; \\ \text{выражение (5.13) или (5.14)}, & R > R_{max}. \end{cases} \quad (5.15)$$

Для многих приложений, однако, область малых R несущественна. В таком случае можно применять потенциал Вакингема в простой форме (exp-6).

5.1.5 Модификации потенциала Вакингема

В литературе предложено большое число модификаций потенциала Вакингема с правильным поведением при малых значениях R . Рассмотрим некоторые из них.

В *потенциале Вакингема–Корнера* [18] неправильное поведение при малых R устраняется добавлением экспоненциального множителя к слагаемому притяжения в потенциале Вакингема:

$$V(R) = \begin{cases} A \exp\left[-\alpha \frac{R}{R_m}\right] - \left(\frac{\lambda}{R^6} + \frac{\lambda'}{R^8}\right) \exp\left[-4\left(\frac{R_m}{R} - 1\right)^3\right], & R < R_m, \\ A \exp\left[-\alpha \frac{R}{R_m}\right] - \left(\frac{\lambda}{R^6} + \frac{\lambda'}{R^8}\right), & R > R_m; \end{cases} \quad (5.16)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda &= \epsilon \alpha R_m^6 / [\alpha(1 + \beta) - 6 - 8\beta], & \lambda' &= \beta R_m^2 \lambda, \\ A &= \left[-\epsilon + (1 + \beta) \frac{\alpha}{R_m^6}\right] e^\alpha, & \beta &= \frac{\lambda'}{R_m^8} / \frac{\lambda}{R_m^6}. \end{aligned}$$

и α , ϵ , and R_m имеют тот же смысл, что и в случае потенциала (5.14).

Альрикс с соавторами [19] предложил модификацию потенциала Бакингема–Корнера, которая включает дисперсионные вклады до степени R^{-10} с дисперсионными коэффициентами C_6 , C_8 и C_{10} , выбранными как параметры. В случае смеси атомов благородных газов потенциал Альрикса–Пенко–Скоулса имеет вид:

$$V(r) = \begin{cases} A \exp(-\alpha R) - \left(\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right) \times \\ \times \exp \left[- \left(\frac{1,28R_m}{R} - 1 \right)^2 \right], & R < 1,28R_m, \\ A \exp(-\alpha R) - \left(\frac{C_6}{R^6} + \frac{C_8}{R^8} + \frac{C_{10}}{R^{10}} \right), & R \geq 1,28R_m. \end{cases} \quad (5.17)$$

При малых R дополнительный экспоненциальный множитель улучшает потенциал, по сути являясь демпфирующей функцией (см. разд. 3.1.5). При больших значениях R потенциал (5.17) превращается в теоретическое выражение для дисперсионной энергии.

Анализ влияния различных параметризаций потенциала (5.17) на описание термодинамических свойств смеси благородных газов и сравнение с другими эмпирическими потенциалами были проведены в работе [20].

В работе [21] было предложено использовать теоретическое значение для дисперсионной части потенциала (5.17) и представлять обменную часть через электростатическую энергию $E_{el}^{(1)}$, вычисленную в первом порядке теории возмущений, как:

$$E_{ex} = -\gamma (1 + 0.1 R) E_{el}^{(1)}, \quad (5.18)$$

где γ — вариационный параметр. Этот потенциал содержит один параметр, поскольку другие величины могут быть вычислены. Такой однопараметрический потенциал был успешно использован для описания свойств смесей благородных газов.

В потенциалах (5.16) и (5.17) неправильное поведение $V(R)$ при $R \rightarrow 0$ исправлялось путем введения экспоненциального вклада в дисперсионную часть. Другой способ состоит в умножении экспоненциального отталкивательного вклада на R^{-n} . Тогда дисперсионный вклад не является основным в областях малых R . Такая процедура, будучи примененной к потенциалу Бакингема ($\exp(-6)$), позволяет получить потенциал Кара–Коновалова [22]:

$$V(r) = \frac{\epsilon}{\alpha} (\alpha + 6) \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \left\{ \frac{6}{\alpha + 6} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] - 1 \right\}. \quad (5.19)$$

Существует еще один способ убрать сингулярность дисперсионного вклада при $R \rightarrow 0$, который состоит в добавлении небольшого постоянного вклада в

знаменатель дисперсионной части. Такая процедура была использована при построении *потенциала Баркера-Помпе* [23]:

$$V(R) = \epsilon \left\{ \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{R}{R_m} \right) \right] \sum_{i=0}^n A_i \left(\frac{R}{R_m} - 1 \right)^i - \left[\frac{C_6}{R^6 + \delta} + \frac{C_8}{R^8 + \delta} + \frac{C_{10}}{R^{10} + \delta} \right] \right\}, \quad (5.20)$$

где параметры α, ϵ, R_m имеют обычный смысл, а параметр δ введен для удаления сингулярности при $R \rightarrow 0$. Экспоненциальный отталкивательный вклад умножается на полином от R , который изменяется гораздо медленнее и позволяет получать лучшую аппроксимацию отталкивательной части потенциала (5.20).

Потенциал (5.20) является многопараметрическим, что требует для его использования высокопроизводительных компьютеров. Потенциал был успешно применен для изучения свойств атомов инертных газов в различных агрегатных состояниях [24].

5.1.6 Потенциалы, описывающие спектроскопические свойства двухатомных молекул

5.1.6.1 Потенциал Морзе

Этот потенциал был предложен Морзе [25] в 1929 г. для вычисления колебательных уровней энергии двухатомных молекул. Морзе не стал использовать степенные ряды, поскольку в этом случае было невозможно воспроизвести последовательность энергетических уровней, наблюдаемых экспериментально и описываемых формулой:

$$E_\nu = -D + \hbar\omega_0 \left[(v + 1/2) - a(v + 1/2)^2 \right], \quad (5.21)$$

где энергия колебаний ядер добавляется к электронной энергии D , ω_0 — частота колебаний, ν нумерует колебательные уровни, а a — константа.

Потенциал Морзе состоит из двух экспоненциальных вкладов

$$V(R) = D \{ \exp[-2\alpha(R - R_m)] - 2 \exp[-\alpha(R - R_m)] \}, \quad (5.22)$$

где D — глубина ямы, а R_m определяет положение минимума. Этот потенциал представлен на рис. 5.4. При $R = 0$ потенциал (5.22) конечен, а именно $V(0) = D \exp(\alpha R_m) [\exp(\alpha R_m) - 2]$.

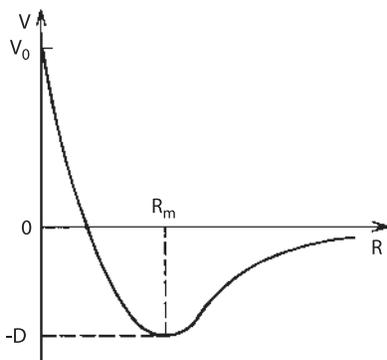


Рис. 5.4. Потенциал Морзе.

Решение уравнения Шрёдингера для ядерного движения в потенциале (5.22) приводит к выражению:

$$E_v = -D + \hbar\omega_0 \left[(v + 1/2) - \frac{\hbar\omega_0}{4D} (v + 1/2)^2 \right], \quad (5.23)$$

которое описывает зависимость энергетических уровней от v . Потенциал (5.22) содержит три параметра: α , D и R_m . На основании спектроскопических данных Морзе подобрал параметры для этого потенциала для большого числа различных молекул.

Потенциал Морзе не ведет себя столь хорошо при больших расстояниях, поскольку в этом интервале обратные степенные зависимости ведут себя лучше, чем экспоненциальные. При $R = 0$ потенциал конечен, что также не соответствует действительности. Тем не менее потенциал Морзе вполне удовлетворительно описывает колебательные уровни, поскольку для такого описания важен лишь интервал вблизи минимума потенциала.

Потенциал Морзе используется не только в молекулярной спектроскопии, но и при вычислении кинетических свойств газов и часто — при изучении различных свойств кристаллов. Последнее связано с тем, что свойства кристаллов особенно чувствительны к поведению потенциала вблизи минимума, то есть там, где потенциал Морзе хорошо описывает кривую потенциальной энергии.

5.1.6.2 Потенциал Ридберга

Этот потенциал был предложен Ридбергом [26] для вычисления колебательного спектра двухатомных молекул, как и потенциал Морзе. *Потенциал Ридберга* имеет вид:

$$V(R) = D \left[1 + \frac{b}{R_m} (R - R_m) \right] \exp \left[-\frac{b}{R_m} (R - R_m) \right] \quad (5.24)$$

и содержит три параметра. При $R = 0$ потенциал конечен: $V(0) = D(1 - b)e^b$.

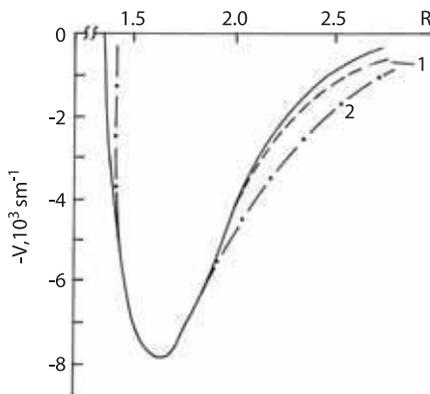


Рис. 5.5. Потенциальные кривые для $^3 \sum_u^-$ состояния молекулы O_2 . Кривая 1 отвечает потенциалу Ридберга, 2 — потенциалу Морзе, 3 — экспериментальному потенциалу RKR [26].

Этот потенциал имеет качественно такое же поведение, что и потенциал Морзе (рис. 5.4). Тем не менее по сравнению с последним он характеризуется более слабым притяжением при больших значениях R . В результате потенциал Ридберга лучше аппроксимирует потенциальные кривые двухатомных молекул. Потенциальная кривая возбужденного электронного состояния $^3 \sum_u^-$ молекулы кислорода, аппроксимированная потенциалами Морзе и Ридберга, представлена на рис. 5.5. Оба потенциала с хорошей точностью воспроизводят глубину потенциальной ямы, но при больших значениях R потенциал Ридберга лучше совпадает с кривой, полученной по экспериментальным данным.

Потенциал Ридберга широко использовался при изучении термодинамических свойств газов при высоких температурах. Синаноглу и Питцер [27] получили выражение для второго вириального коэффициента и его производных на основе потенциала Ридберга.

5.1.6.3 Потенциал Пёшля–Теллера

Потенциал, построенный Пёшлем и Теллером [28] в 1933 г. на основе гиперболических функций, очень похож на потенциал Морзе. *Потенциал Пёшля–Теллера* имеет вид:

$$V(R) = D \left[\frac{sh^4 \frac{\alpha R_m}{2}}{sh^2 \frac{\alpha R}{2}} - \frac{ch^4 \frac{\alpha R_m}{2}}{ch^2 \frac{\alpha R}{2}} \right], \quad (5.25)$$

где параметры D , α и R_m имеют тот же смысл, что и в случае потенциала Морзе. Потенциал Пёшля–Теллера изображен на рис. 5.6. Он описывает асимптотическое поведение потенциальной кривой корректнее, чем потенциал Морзе. При $R \rightarrow 0$ потенциал (5.25) стремится к бесконечности как R^{-2} , в то время как потенциал Морзе принимает конечное значение. При $R \rightarrow \infty$ асимптотиче-

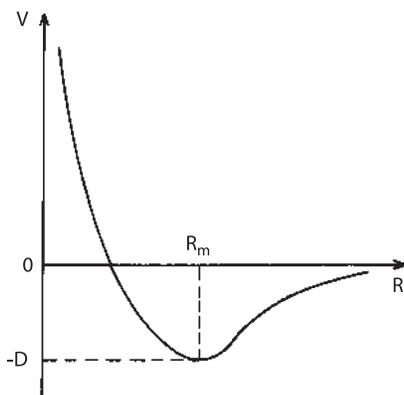


Рис. 5.6. Потенциал Пёшля-Теллера.

ское поведение потенциала Пёшля-Теллера отличается от потенциала Морзе функцией $-2D \exp[-\alpha(R + R_m)]$. Включение такой функции улучшает асимптотическое поведение, как это было показано для галогеноводородов [29].

Потенциал Пёшля-Теллера, как и потенциал Морзе, позволяет решить уравнение Шрёдингера с хорошей точностью. Полученный энергетический спектр аналогичен уравнению (5.23).

Сравнительный анализ различных модельных потенциалов, предложенных для описания энергетических уровней двухатомных молекул, был проведен в работах [30, 31]. В работе [31] проведено сравнение некоторых полуэмпирических модельных потенциалов с эмпирическими потенциалами V_{RKR} , построенными по процедуре RKR (см. разд. 5.3.1) для 19 состояний двухатомных молекул. Относительное отклонение $\frac{\Delta V}{V}$ от экспериментальных потенциалов, усредненное по всем рассчитанным состояниям и по всем R , составило 3,68% для потенциала Морзе, 3,48% для потенциала Пёшля-Теллера и 2,94% для потенциала Ридберга.

Эти потенциалы имеют три подгоночных параметра. Как было показано в работе [31], см. табл. 5.3, среднее отклонение $\frac{\Delta V}{V}$ от экспериментальной кривой метода RKR может быть меньшим в случае пятипараметрических потенциалов. Величина отклонения составляет 1,51% для потенциала, предложенного Халбертом и Хиршфельдом [32], и 2,17% для потенциала Липпинкотта [33, 34].

5.1.6.4 Потенциал Кратцера

Кратцер [35] предложил свой потенциал в 1920 г. (за 5 лет до создания современной квантовой механики) для описания колебательно-вращательных уровней двухатомных молекул. Он может быть представлен в следующем ви-

Таблица 5.3. Относительные отклонения $(V_{RKR} - V)/V \cdot 100\%$ различных модельных потенциалов от потенциальной кривой RKR, вычисленные на основании данных, приведенных в работе [31].

$r, \text{Å}$	Морзе	Хиллберн– Хиршфельдер	Ридберг	Пёшль– Теллер	Варшни– III	Липпин– котт
Основное состояние $X^1 \sum_g^+$ молекулы N_2						
0,896	1,08	0,96	0,96	1,46	2,22	1,69
0,919	1,02	2,43	2,33	0,82	3,17	0,56
0,942	0,56	0,36	0,23	0,68	0,76	0,42
0,983	0,10	0,24	0,17	0,14	0,36	0,22
1,027	0,02	0,09	0,08	0,01	0,11	0,09
1,185	0,01	0,08	0,04	0	0,10	0,09
1,261	0,28	0,17	0,02	0,29	0,25	0,23
1,358	1,09	0,21	0,38	1,12	0,44	0,61
1,447	1,92	0,28	0,71	1,96	0,77	1,24
1,528	3,68	0,73	2,03	3,74	0,04	0,82
Возбужденное состояние $B^3 \sum_u^-$ молекулы O_2						
1,334	17,51	1,39	11,24	17,61	4,68	4,88
1,365	14,53	0,40	10,05	14,43	5,27	5,87
1,405	5,77	1,79	3,88	5,67	1,79	2,39
1,531	0,40	0,10	0,30	0,40	0,30	0,30
1,683	0,60	0,40	0,60	0,60	0,60	0,60
1,962	5,87	1,89	4,58	5,87	2,98	1,99
2,232	8,26	4,88	5,77	8,26	2,89	1,39
2,865	1,79	3,88	0	1,79	1,89	0,10

де [36, 37]:

$$V(x) = -\frac{a}{x+x_0} + \frac{b}{(x+x_0)^2}, \quad (5.26)$$

где x_0 не является независимым параметром и выражается через a и b , $x_0 = 2b/a$. Потенциал Кратцера — двухпараметрический, он имеет минимум при $x = 0$, $V(0) = -a^2/4b$. Он стремится к бесконечности при $x \rightarrow -x_0$ и к нулю при $x \rightarrow \infty$ (см. рис. 5.7). Для того чтобы сравнить этот потенциал с рассмотренными выше, кривая на рис. 5.7 должна быть сдвинута на x_0 по оси x . Для этого вводится новая координата $R = x + x_0$, и тогда $V(R = 0) \equiv V(x = -x_0) = \infty$ и $V(R = x_0) \equiv V(x = 0) = -D$. Точку $R = x_0$, отвечающую минимуму, обозначим как R_m . Тогда

$$x = R - R_m,$$

и потенциал Кратцера представляется в виде следующего ряда:

$$V(R) = -D + \frac{1}{2}\omega_k^2(R - R_m)^2 + c_3(R - R_m)^3 + c_4(R - R_m)^4 + \dots, \quad (5.27)$$

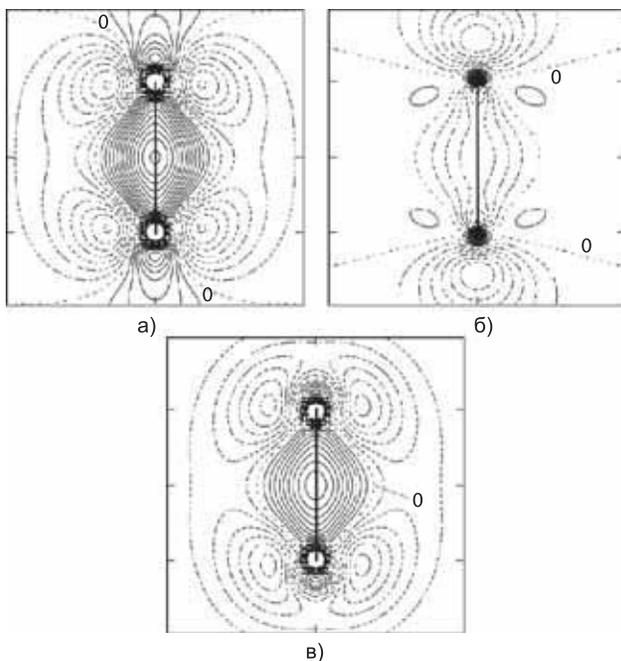


Рис. 5.7. Потенциал Кратцера.

где $D = a^2/4b$, а все коэффициенты также выражаются через два параметра a и b .

Уравнение Шрёдингера с потенциалом Кратцера, как и в случае потенциалов Морзе, Ридберга и Пёшля–Теллера, может быть решено аналитически. Впервые решение было получено Фуесом [38] сразу после получения Шрёдингером своего уравнения (см. также ссылку [36]). Это хорошо известная задача квантовой механики ангармонического осциллятора. Общее решение для уровней энергии может быть представлено в виде [37]:

$$E_v = D' \left[1 - \frac{1}{1 + 2fv + f^2v^2} \right], \quad (5.28)$$

где $D' = 4b^2D/(D + 2b)^2$ и $f = 2D/(D + 2b)$.

Разложение в ряд Тейлора выражения (5.28) содержит произвольно высокие степени по v , в то время как в случае ангармонического потенциала Морзе¹⁾ они учитываются только до второго порядка (уравнение (5.23)). Это свойство потенциала Кратцера было недавно использовано Рашевым и Мули [37] для применения модифицированного потенциала Кратцера при оценке плотности колебательных состояний многоатомных молекулы заданного электрон-

¹⁾ Разные знаки в (5.28) и (5.23) обусловлены различием знаков в определениях потенциалов Кратцера и Морзе.

ного состояния при высоких энергиях колебательного возбуждения, вплоть до диссоциационного предела. Модификация заключалась в введении третьего варьируемого параметра в выражение для уровней энергии (5.28) и согласования полученного выражения с выражением для уровней энергии осциллятора Морзе при небольших значениях v .

Потенциал Кратцера играл большую роль на заре становления квантовой механики. Позднее он был «экранирован» потенциалом Морзе, который был признан более физичным и получил широкое распространение. Исследование, проведенное в работе [37], выявило ряд преимуществ потенциала Кратцера.

5.1.6.5 Разложение Данхэма и его модификации

Данхэм [39] рассмотрел задачу о вращающемся осцилляторе и пришел к заключению, что хотя осциллятор Морзе хорошо описывает чисто колебательные состояния, ситуация с вращательными состояниями далека от приемлимой. Он предложил использовать разложение потенциальной функции в виде ряда Тейлора вблизи точки равновесия R_m . *Потенциал Данхэма* может быть представлен в виде:

$$V(R) = a_0 \left(\frac{R - R_m}{R_m} \right)^2 \left[1 + \sum_n a_n \left(\frac{R - R_m}{R_m} \right)^n \right]. \quad (5.29)$$

В оригинальной статье [39] Данхэм нашел, основываясь на полуклассическом приближении, отношения между коэффициентами разложения и уровнями энергии. Разложение Данхэма необычайно гибко, поскольку содержит бесконечное число параметров. Однако, очевидно, что это разложение расходится при $R > 2R_m$.

Саймонс с соавторами [40] предложили модификацию разложения Данхэма с использованием в уравнении (5.29) в качестве переменной разложения $(R - R_m)/R$ вместо $(R - R_m)/R_m$. Эта модификация значительно увеличила интервал применения и ускорила сходимость. *Потенциал Саймонса-Парра-Финлана (SPF)* записывается в виде [40]:

$$V(R) = b_0 \left(\frac{R - R_m}{R} \right)^2 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \left(\frac{R - R_m}{R} \right)^n \right]. \quad (5.30)$$

Этот потенциал был успешно применен при обработке экспериментальных данных.

Последующее обобщение было предложено Таккаром [41]. *Потенциал Таккара* имеет следующий вид:

$$V(R) = e_0(p) \lambda^2 \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} e_n(p) \lambda^n \right), \quad (5.31)$$

где

$$\lambda(R, p) = \operatorname{sgn}(p) \left[1 - \left(\frac{R_m}{R} \right)^p \right], \quad \operatorname{sgn}(p) = \begin{cases} 1, & p > 0, \\ -1, & p < 0, \end{cases} \quad (5.32)$$

а p — ненулевое действительное число. При $p = -1$ потенциал Таккара превращается в потенциал Данхэма, а при $p = 1$ — в потенциал SPF. Но этим не исчерпываются все частные случаи потенциала Таккара. Если $e_n(p) = 0$ для всех $n \geq 1$, то он сводится к виду:

$$V(R) = e_0(p) + e_0(p) \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^{2p} - 2 \left(\frac{R_m}{R} \right)^p \right]. \quad (5.33)$$

Полагая $p = 1$ в уравнении (5.33), можно получить потенциал Кратцера, а при $p = 6$ получается уже знакомый нам потенциал Леннард-Джонса (12-6), где за нуль (точку отсчета) энергии принимается не энергия диссоциации, а энергия минимума потенциала.

Таккаром были сформулированы некоторые критерии, позволяющие оптимально выбирать значение p . Использование разложения Таккара для определения характеристик двухатомных потенциальных кривых обсуждается в работах [42, 43].

5.1.7 Анизотропные потенциалы

5.1.7.1 Потенциал Кеезома

Этот потенциал применяется для систем, которые характеризуются очень небольшим радиусом действия отталкивательных сил, а взаимодействие определяется диполь-дипольным законом. Он имеет следующий вид [44, 45]:

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = \begin{cases} \infty, & R < \sigma, \\ -\frac{d_a d_b}{R^3} g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b), & R \geq \sigma, \end{cases} \quad (5.34)$$

где функция g зависит только от относительной ориентации диполей. В сферических координатах она определяется как

$$g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\xi_a - \xi_b). \quad (5.35)$$

Фактически потенциал Кеезома отвечает случаю взаимодействия двух непроницающих сфер, обладающих постоянными дипольными моментами.

Потенциал Кеезома был одним из первых модельных потенциалов, использованных для расчета второго вириального коэффициента [44].

5.1.7.2 Потенциал Штокмаера

Этот потенциал был предложен Штокмаером [46] в 1941 г. для описания взаимодействия полярных молекул с большим дипольным моментом, например NH_3 или H_2O . Потенциал представляет собой комбинацию потенциала Леннард-Джонса (12-6) и потенциала взаимодействия двух диполей:

$$V(R, \theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] - \frac{d_a d_b}{R^3} g(\theta_a, \theta_b, \xi_a - \xi_b), \quad (5.36)$$

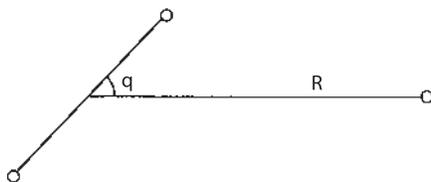


Рис. 5.8. Обозначения для системы атом – линейная молекула.

где функция g определяется уравнением (5.35).

Потенциал Штокмаера в целом удовлетворительно описывает взаимодействие между полярными молекулами на расстояниях, при которых диполь-квадрупольные и квадруполь-квадрупольные взаимодействия не важны. Этот потенциал был использован для вычисления второго и третьего вириальных коэффициентов.

5.1.7.3 Потенциалы взаимодействия атом – линейная молекула

Хорошо описать взаимодействие произвольных фиксированных анизотропных систем единым модельным потенциалом не представляется возможным. Это удастся сделать лишь в простейших случаях, например в случае взаимодействия атом – двухатомная молекула. Потенциал такой системы зависит от расстояния R и угла θ (см. рис. 5.8) и в общем случае может быть представлен в виде ряда:

$$V(R, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} V_n(R) P_n(\cos \theta), \quad (5.37)$$

где $P_n(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра. В случае гомоядерных молекул в разложение (5.37) входят только четные слагаемые. Взаимодействие между молекулой водорода и атомом благородного газа является наиболее изученным и экспериментально, и теоретически. Анализ инфракрасного спектра комплексов $\text{H}_2\text{-Rg}^{1)}$ подтверждает анизотропный характер потенциала, что приводит к загорможенному вращению молекулы водорода в комплексе. Согласно работам [47,48], для удовлетворительного описания экспериментальных данных достаточно выбрать только два слагаемых в разложении (5.37):

$$V(R, \theta) = V_0(R) + V_2(R) P_2(\cos \theta). \quad (5.38)$$

В уравнении (5.38) угловая зависимость описывается полиномом Лежандра $P_2(\cos \theta) = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$. В качестве $V_0(R)$ и $V_2(R)$ были взяты потенциалы Леннард-Джонса, Бакингема-Корнера и более гибкий потенциал Морзе-сплайн-Ван-дер-Ваальса (MSV), см. разд. 5.1.11.2. Потенциал $V_2(r)$ включает анизотропные коэффициенты, которые обычно различны для членов отталкивания и притяжения.

¹⁾ Rg (Rare gas) — благородный газ. — Прим. перев.

Например, анизотропный потенциал типа Ленард-Джонса, использованный в работе [49] для описания взаимодействия He–H₂, имеет вид:

$$V(r, \theta) = \epsilon \left\{ \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] + \left[\alpha_s \left(\frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2\alpha_1 \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\}, \quad (5.39)$$

где коэффициенты α_s и α_1 характеризуют относительные вклады анизотропной компоненты в слагаемые отталкивания и притяжения соответственно (ср. с коэффициентами A_r , A_a и A_d для потенциала MSV в выражении (5.65)). Отметим, что если подставить $R_m = 2^{1/6}\sigma$, то выражение для потенциала Ленард-Джонса в (5.39) становится идентичным (5.5).

Пак [50] предложил другую модификацию анизотропного потенциала Ленард-Джонса. Вместо введения анизотропных сомножителей для отталкивания и притяжения Пак выбрал оба параметра потенциала Ленард-Джонса анизотропными:

$$V(r, \theta) = \epsilon(\theta) \left\{ \left[\frac{R_m(\theta)}{R} \right]^{12} - 2 \left[\frac{R_m(\theta)}{R} \right]^6 \right\},$$

$$\epsilon(\theta) = \bar{\epsilon} [1 + aP_2(\cos \theta)], \quad R_m(\theta) = \bar{R}_m [1 + bP_2(\cos \theta)]. \quad (5.40)$$

Потенциал (5.40), как и (5.39), зависит от четырех параметров. Даже небольшое изменение параметра b существенно влияет на потенциал (5.40). Весьма гибкое поведение этого потенциала позволяет применять его для описания таких систем, как атом–линейная трехатомная молекула, например Ar–CO₂ [50].

Детальное рассмотрение применения анизотропных потенциалов для изучения колебательно-вращательно-туннельных спектров высокого разрешения ван-дер-ваальсовых молекул было сделано в обзоре Ван-дер-Авоира с соавт. [51].

5.1.7.4 Модельные потенциалы, используемые для описания воды и водных систем

Одной из ранних моделей потенциалов для воды был потенциал Роулинсона. Роулинсон [52] предложил рассматривать димер (H₂O)₂ при помощи анизотропного потенциала, состоящего из сферически симметричной компоненты, определяемой потенциалом Ленард-Джонса (12-6), и анизотропной компоненты, определяемой через кулоновское взаимодействие точечных зарядов:

$$V(R, \Omega_1, \Omega_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{q_\alpha q_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (5.41)$$

где R — расстояние между атомами кислорода, $R_{\alpha\beta}$ — расстояние между точечными зарядами α и β , а Ω_1 и Ω_2 — набор углов Эйлера, которые задают

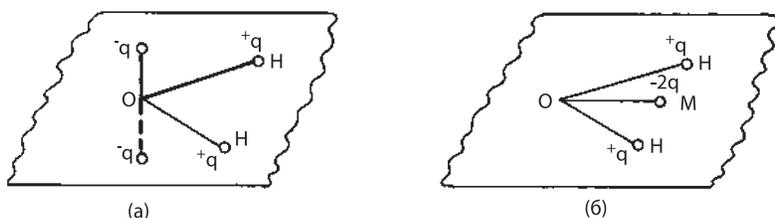


Рис. 5.9. Модель точечных зарядов для потенциалов (а) Роулинсона и (б) TIP4P.

ориентацию молекул воды. Эти параметры выбирались таким образом, чтобы адекватно воспроизводились второй вириальный коэффициент, дипольные и квадрупольные моменты (для этого последнее слагаемое в выражении (5.41) разлагалось на сумму дипольной и квадрупольной компоненты) и энергия и геометрия решетки льда. Было найдено, что оптимальным являются использование положительного заряд $q = 0,32$ а. е. на атомах водорода и отрицательных зарядов $-q$, лежащих на прямой, проходящей через атом кислорода и перпендикулярной плоскости молекулы, на расстояниях $0,5 \text{ \AA}$ (см. рис. 5.9,а).

Чтобы описать потенциал взаимодействия вода–вода, когда молекулы воды приближаются друг к другу, Бен-Наим и Стиллингджер (BNS) [53] изменили потенциал Роулинсона. The *BNS потенциал* имеет вид, аналогичный (5.41), но кулоновский вклад умножается на

$$f(R) = \begin{cases} 0, & 0 < R < R_1, \\ (R - R_1)^2 \frac{(3R_2 - R_1 - 2R)}{(R_2 - R_1)^3}, & R_1 \leq R < R_2, \\ 1, & R_2 \leq R. \end{cases} \quad (5.42)$$

Это обеспечивает плавный переход от 0 при $R < R_1$ к кулоновской сумме при $R \geq R_2$, где $R_1 = 2,0379 \text{ \AA}$ и $R_2 = 3,1877 \text{ \AA}$. В 1972 г. Стиллингджер [54] изменил параметры потенциала BNS. Модифицированный потенциал обозначается в литературе как *потенциал ST2*.

Эти потенциалы из-за их простой аналитической формы часто использовались при моделировании методом Монте–Карло структуры жидкой воды [3, 55, 56]. Потенциал Роулинсона применим до $R > 2 \text{ \AA}$; при меньших значениях R он заменяется на потенциал жестких сфер. Параметры потенциалов Роулинсона и BNS приведены в работе [56].

Позднее Йоргенсен и соавторы [57] предложили потенциал *TIP4P*, нашедший широкое применение при изучении водных систем. Потенциал TIP4P является модификацией набора переносимых межмолекулярных потенциальных функций (TIPS), предложенных Йоргенсоном [58, 59]. Как и в случае всех других потенциалов, упомянутых выше, аналитическая форма потенциала TIP4P одинакова для всех мономерных пар и определяется выражением (5.41) с потенциалом Леннард–Джонса (5.41) для пары кислород–кислород и кулоновским потенциалом для всех пар межмолекулярных зарядов. Последний вклю-

чает в себя три точечных заряда для описания молекулы воды; два положительных заряда q на атомах водорода и отрицательный заряд $-2q$ в некоторой точке M , лежащий на биссектрисе угла НОН (рис. 5.9,б). Геометрия мономера фиксирована. Потенциал ТР4Р был недавно использован для поиска глобального минимума поверхности потенциальной энергии кластеров состава $(\text{H}_2\text{O})_N$ до $N = 21$ алгоритмом бассейна [60] и для $N = 22$ эволюционным алгоритмом [61], см. разд. 5.4.

Отметим, что все потенциалы вода–вода, рассмотренные выше, основаны на фиксированной геометрии точечных зарядов. В *поляризационной модели*, предложенной Стиллинджером и Дэвидом [62, 63], поляризационный вклад добавляется к парным атом-атомным потенциалам:

$$V^{SD} = \sum_{a < b} V_{ab} + V_{pol}. \quad (5.43)$$

В первом слагаемом в уравнении (5.43) суммирование проводится по всем парам НН, НО и ОО; второй вклад отвечает неаддитивным взаимодействиям точечных зарядов и мультипольных моментов с наведенными дипольными моментами на каждом атоме кислорода.

Согласно классической электростатике, наведенный дипольный момент на атоме i может быть определен через поляризуемость атома α_0 и напряженность внешнего электрического поля E_i , как линейный отклик этого атома на электрическое поле:

$$\mu_i = \alpha_0 \mathbf{E}_i. \quad (5.44)$$

Внешними источниками электрического поля выступают оба точечных заряда q_i и атомные или молекулярные мультипольные моменты (включая наведенные дипольные моменты). В приближении, когда наведенные дипольные моменты обусловлены только точечными зарядами

$$V_{pol} = \sum_{i < j} \frac{q_i (\mu_i \cdot \mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}^3} [1 - L(R_{ij})], \quad (5.45)$$

где функция $L(R_{ij})$ учитывает делокализацию электронной плотности на кислородах, которая отлична от нуля только при небольших расстояниях от атома кислорода. В исходной модели [62] заряды локализованы на атомах и равны $q_{\text{H}} = 1e$ и $q_{\text{O}} = -2e$.

Поляризационная модель впоследствии была развита в работах [64–70]. Нисар с соавторами [65, 66] при построении потенциала, названного *потенциалом NCC*, использовали поляризационную схему, предложенную Стиллинджером и Дейвидом [62], но полагали, что наведенный дипольный момент центрирован на связях ОН; они рассматривали поляризацию, вызванную внешним полем E_i , обусловленным как точечными зарядами, так и наведенными дипольными моментами. Авторами использовались распределение точечных зарядов, как в потенциале МСУ [71] (аналогичное использованному в потенциале ТР4Р, см. рис. 5.9,б) и рассматривали величины точечных зарядов и

локализацию отрицательного заряда на биссектрисе угла НОН как варьируемые параметры. Парный атом-атомный потенциал был представлен в виде суммы экспоненциальных слагаемых.

Особенность потенциала NCC заключается в его неэмпирической природе. Он параметризовался по данным неэмпирических расчетов энергии взаимодействия для набора 350 конфигураций димеров и 250 конфигурация тримеров молекул воды (неэмпирические модельные потенциалы обсуждаются в разд. 5.1.13). Коронджу [67] изменила потенциал NCC добавлением колебательных степеней свободы для мономерных молекул, включавших изменения ОН связей и угла НОН. Такой потенциал получил название *потенциал NCC – vib*; он был использован при моделировании методами молекулярной динамики жидкой воды [67] и гексагонального льда (\mathbf{I}_h) [72].

В работах [69, 70] предложен так называемый *поляризационный точечный потенциал* (PPC) для описания воды в конденсированной фазе. Он состоит из трех слагаемых:

$$V^{PPC} = V_q + V_{00}^{LJ} + V_{pol} \quad (5.46)$$

где первые два из них имеют такую же аналитическую форму, что и в выражении (5.41), V_q отвечает энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов, а V_{00}^{LJ} — потенциал Леннард-Джонса для пары кислород-кислород. Поляризационный член представлен как

$$V_{pol} = \frac{1}{2} \sum_{\tau, i} \frac{(d_{\tau}^i - d_{\tau}^{(0)})^2}{\alpha_{\tau}} \quad (5.47)$$

где d_{τ}^i — декартовы компоненты ($\tau = x, y, z$) дипольного момента i -ой молекулы в конденсированной фазе, а $d_{\tau}^{(0)}$ — декартовы компоненты дипольного момента индивидуальной молекулы. Потенциал PPC успешно применялся при изучении молекулярной динамики жидкой воды при нормальных и критических условиях [70].

Другой вариант модельного потенциала вода-вода, также учитывающий гибкость молекул, был предложен Бёрнхэмом и Зантисом [73]. Их модель основывалась на выражениях для распределенных кулоновского и диполь-дипольного взаимодействия, предложенных Тоулом [74]. Многочастичные эффекты учитываются через посредство индукционной схемы, основанной на атомных точечных диполях и поляризуемостях. Важной особенностью этого потенциала является то, что заряды суть функции геометрии молекул, и потенциальная энергия мономерных молекул берется из результатов неэмпирических расчетов высокого уровня [75]. Этот потенциал назван [73] *потенциалом TTM2-F* (Tole type model II, flexible)¹. Согласно экспериментальным данным [76], угол НОН для льда составляет $109,5 \pm 0,3^\circ$, и это больше на 5° по сравнению с мономером в газовой фазе, где угол равен $104,52^\circ$. Другие потенциалы с

¹) Потенциал TTM2-F предсказывает увеличение валентного угла НОН с увеличением размера кластера.

нежесткими мономерами рассмотрены в работах [72, 77], но независимость зарядов в этих моделях от геометрии молекулы не позволила описать увеличение угла НОН, указанное выше. Наоборот, они предсказывают уменьшение валентного угла при переходе ко льду I_h . Отметим также, что в работе [78] проведен сравнительный анализ различных недавно предложенных потенциалов.

Потенциал ТТМ2-F был использован Хартке [79] при глобальной оптимизации геометрической конфигурации кластеров $(H_2O)_N$ размером $N = 2-30$. Для того чтобы выполнить такие громоздкие вычисления, Хартке предложил схему параллельного вычисления эволюционного алгоритма. Глобальные минимумы для сравнительно малых кластеров с N от 2 до 11, найденные с этим потенциалом, находятся в качественном согласии с найденными ранее с потенциалом ТР4Р [61], а в случае больших структур, $N \geq 12$, было обнаружено серьезное качественное различие. Последнее можно объяснить неспособностью более простого потенциала ТР4Р моделировать большие молекулярные кластеры, в которых изменения мономеров становятся значительны.

5.1.8 Экранированный кулоновский потенциал

В этом разделе мы рассмотрим некоторые модельные потенциалы, которые применяются для корректного описания при небольших межатомных расстояниях. Поведение потенциала на таких расстояниях играет существенную роль при моделировании процессов рассеяния. Физика высокоэнергетических атом-молекулярных столкновений определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия на очень коротких расстояниях (долях ангстрема). В этом случае прямое кулоновское отталкивание ядер, экранируемое электронными оболочками, вносит основной вклад. Такой *экранированный кулоновский потенциал* может быть представлен в общем виде:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} f(R) \quad (5.48)$$

где $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды взаимодействующих ядер и $f(R)$ — экранирующая функция, которая удовлетворяет граничному условию: $f(0) = 1$ и $f(\infty) = 0$.

Простейший *экранированный кулоновский потенциал* был предложен Бором [80]. *Экранирующая функция Бора* имеет вид:

$$f(R) = e^{-R/a}, \quad (5.49)$$

где экранирующий радиус a выражается через боровский радиус a_0 :

$$a = \frac{a_0}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{1/2}}. \quad (5.50)$$

Потенциал Бора уменьшается при увеличении расстояния весьма быстро, и при

расстояниях в несколько десятков ангстрем он становится нереалистичным. Этот факт ограничивает его применение только для изучения высокоэнергетических столкновений с $E \gtrsim 100$ кэВ.

Бринкман [81] предложил использовать следующую функцию экранирования:

$$f(R) = \frac{a_1^2 e^{-R/a_2} - a_2^2 e^{-R/a_1}}{a_1^2 - a_2^2} \quad (5.51)$$

где a_1 и a_2 — радиусы экранирования первого и второго атомов. В случае идентичных атомов переход к пределу $a_1 \rightarrow a_2 = a$ приводит к выражению:

$$f(R) = (1 - R/2a)e^{-R/a}. \quad (5.52)$$

Если $R \ll a$, уравнение (5.52) превращается в функцию Бора. Потенциал Бринкмана спадает с увеличением расстояния более быстро, чем потенциал Бора и при $R > 2a$ он приводит даже к притяжению. Однако при таких расстояниях экранированный кулоновский потенциал не дает действительной физической картины и необходимо учитывать как обменные, так и другие типы межатомного взаимодействия.

Фирсов [82] предложил другой способ построения экранирующего кулоновского потенциала. Он показал, что в качестве функции экранирования может быть использована безразмерная функция Томаса–Ферми $\chi(x)$. Эта функция $\chi(x)$ удовлетворяет уравнению Томаса–Ферми:

$$\frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{2/3}(x). \quad (5.53)$$

Потенциал Фирсова включает в себя численную функцию $\chi(R/a)$:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \chi(R/a) \quad (5.54)$$

с параметром экранирования

$$a = 0,885 a_0 \left(Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2} \right)^{-2/3}. \quad (5.55)$$

Функция $\chi(x)$ табулирована в большом диапазоне x и поэтому часто применяется для описания отталкивания атомов на коротких расстояниях.

Существует большое число точных аналитических аппроксимаций функции экранирования Томаса–Ферми, которые приводят к построению различных аналитических потенциалов, основанных на модели Томаса–Ферми. Рассмотрим ниже два наиболее широко используемых варианта.

Приближение Зоммерфельда [83] для экранирующей функции Томаса–Ферми является наиболее известным:

$$\chi(x) = \left[1 + \left(12^{-2/3} x \right)^\lambda \right]^{-3/\lambda}. \quad (5.56)$$

Зоммерфельд предложил использовать значение параметра $\lambda = 0,772$. Позже

были получены более точные значения параметра λ , приводящие к лучшему согласию с численным решением модели Томаса–Ферми, а именно $\lambda = 0,8034$ [84] и $\lambda = 0,8371$ [85]. Потенциал (5.54) с функцией $\chi(R/a)$ (5.56), где a определяется уравнением (5.55) носит название *потенциала Зоммерфельда*.

Мольер [86] предложил трехпараметрическую экспоненциальную аппроксимацию для функции Томаса–Ферми:

$$\chi(x) = 7pe^{-qx} + 11pe^{-4qx} + 2pe^{-20qx}, \quad (5.57)$$

где $p = 0,05$ и $q = 0,3$. При больших x функция Мольера расходится с точным решением. Тем не менее потенциал Мольера:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \left[0.35e^{-0.3R/a} + 0.55e^{-1.2R/a} + 0.10e^{-6R/a} \right] \quad (5.58)$$

ведет себя правильнее при увеличении R , чем потенциал Фирсова, полученный на основе численного решения уравнения Томаса–Ферми, поскольку это решение спадает медленнее при увеличении R . Сравнительный анализ поведения различных экранированных кулоновских потенциалов при увеличении R представлен в книге Торренса [1].

5.1.9 Потенциал Борна–Майера

Этот двухпараметрический потенциал был использован Борном и Майером [87] при изучении свойств ионных кристаллов для описания отталкивания замкнутых оболочек атомов. Он включает в себя одноэкспоненциальный вклад:

$$V(R) = A \exp[-BR]. \quad (5.59)$$

Для малых расстояний (но не очень малых, поскольку потенциал (5.59) становится конечным при $R = 0$) потенциал Борна–Майера правильно описывает обменное отталкивание (строго говоря, это утверждение верно только для систем с замкнутыми электронными оболочками). Поскольку этот потенциал достаточно прост, то он часто используется для описания свойств кристаллов, например констант упругости [88].

Для изучения кристаллической структуры часто используется модификация потенциала (5.59), предложенная Хантингтоном [88]. Эта модификация включает зависимость от равновесного расстояния R_0 между ближайшими соседями в кристалле:

$$V(R) = A' \exp[-\beta(R - R_0)/R_0]. \quad (5.60)$$

5.1.10 Многопараметрический потенциал Бойса–Шавитта

Бойс и Шавитт [89] предложили потенциал, который зависит от бесконечного числа вариационных параметров:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{R}{\sigma} \right)^2 + B^2 \right]^{-3} \sum_{i=0}^{\infty} C_{2i} \left[\left(\frac{R}{\sigma} \right)^{2i} \exp \left\{ A \left[1 - \left(\frac{R}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} - 1 \right] \quad (5.61)$$

где σ отвечает значению R , при котором $V(R) = 0$; параметр ϵ равен глубине потенциальной ямы при соответствующей нормировке параметров C_{2i} ; A и B обычно фиксированы, а C_{2i} — варьируемые параметры. Параметр B^2 введен для того, чтобы упростить интегрирование потенциала (5.61) вблизи $R = 0$. Отметим, что этот потенциал был предложен [89] еще до того, как применение компьютеров стало повсеместным. Последующее развитие высокопроизводительных компьютеров привело к тому, что стало возможным использование таких сложных потенциалов с большим числом параметров.

Следует отметить, что использование первого члена суммы с $i = 0$ при $A = 4, B^2 = 0, 1$ и $C_0 = 1$, приводит к потенциалу:

$$V(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{R}{\sigma} \right)^2 + 0, 1 \right]^{-3} \left[\exp \left\{ 4 \left[1 - \left(\frac{R}{\sigma} \right)^2 \right] \right\} - 1 \right], \quad (5.62)$$

который в действительности не отличим от потенциала Леннарда-Джонса (12-6) в широком диапазоне расстояний [89].

Потенциал Бойса–Шавитта, параметры которого приведены в табл. 5.4, представлен на рис. 5.10. Константы C_{2i} нормированы таким образом, чтобы глубина ямы была равна ϵ для всех этих кривых. Кривые отличаются друг от друга значением R_m . Эти кривые были использованы Бойсом и Шавиттом [89]

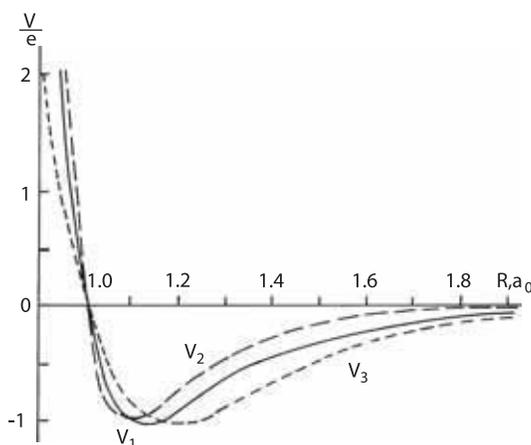


Рис. 5.10. Потенциалы Бойса–Шавитта, ϵ — глубина потенциала ямы после нормировки.

Таблица 5.4. Параметры трех потенциальных кривых Бойса–Шавитта, представленных на рис. 5.10.

	A	B^2	C_0	C_2	C_4	$C_6 = C_8 = \dots$	R_m/σ
V_1	4	0,1	0,9725	0	0	0	1,123
V_2	4	0,1	3,4934	-2,9881	0	0	1,092
V_3	4	0,1	1,3414	-3,5452	3,8331	0	1,184

для вычисления второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов в широком диапазоне температур с целью изучения влияния формы потенциала на поведение вириальных коэффициентов. Четырехпараметрический потенциал Бойса–Шавитта ($i = 0, 1, 2, 3$) был использован Мунном [90] при изучении поведения второго вириального коэффициента благородных газов в диапазоне температур $T \gg T_B$, где T_B — температура Бойля, определяемая из условия, что второй вириальный коэффициент равен нулю.

5.1.11 Комбинированные (кусочногладкие) потенциалы

Все потенциалы, рассмотренные выше, работают хорошо только в определенном диапазоне расстояний. Поэтому для получения более адекватного описания используются комбинированные потенциалы. Такие потенциалы собираются из различных фрагментов, каждый из которых представлен некоторым модельным потенциалом. Кусочногладкие потенциалы не годятся для аналитического представления, хотя они вполне подходят для вычислительных исследований без каких-либо дополнительных неудобств. При использовании высокопроизводительных компьютеров возможно применение достаточно сложных потенциалов. Рассмотрим некоторые из них при решении различных проблем.

5.1.11.1 Потенциал Эргинсой–Виньярда–Энглера

Эргинсой с соавторами [91] предложили потенциал, образованный из четырех различных потенциалов: экранированный кулоновский потенциал, потенциал Борна–Майера, потенциал Морзе и модифицированный потенциал Морзе. Такой кусочный потенциал применялся при численных расчетах динамики радиационных дефектов в кристаллах, в частности, в решетке α -Fe. Потенциал имеет следующий вид

$$V(x) = \begin{cases} (0.7/x)A \exp[-\alpha x], & 0 < x \leq 0,7, \\ A \exp[-\alpha x], & 0,7 < x < 1,35, \\ D \{ \exp[-2\beta(x - R_m)] - 2 \exp[-\beta(x - R_m)] \}, & 1,35 \leq x \leq 2,0, \\ f(x)D \{ \exp[-2\beta(x - R_m)] - 2 \exp[-\beta(x - R_m)] \}, & 2,0 < x \leq 2,5, \\ 0 & 2,5 < x < \infty \end{cases} \quad (5.63)$$

где все расстояния измеряются в единицах $R_0 = 2,48 \text{ \AA}$, а R_0 отвечает равно-весному расстоянию между ближайшими соседями в решетке $\alpha\text{-Fe}$, $x = R/R_0$; $A = 8573 \text{ эВ}$, $\alpha = -6,547$, $D = 0,223 \text{ эВ}$, $\beta = 1,388 \text{ \AA}^{-1}$, $R_m = 2,845 \text{ \AA}$. Выбор постоянной в предэкспоненциальном члене в кулоновском потенциале обеспечивает непрерывность перехода к потенциалу Борна–Майера при $x = 0,7$. Параметры потенциала Борна–Майера выбираются таким образом, чтобы он переходил в потенциал Морзе при $x = 1,35$; $f(x)$ — произвольная функция, которая равна единице при $x = 2,0$ и плавно уменьшается до $0,1$ при $x = 2,5$. При $x = 2,5$ $V = 0,014 \text{ эВ}$, что обуславливает незначительное нарушение непрерывности потенциала при его обрезании для значений $x > 2,5$.

5.1.11.2 Потенциалы ESMSV и MSV

Потенциал ESMSV [92] был предложен для того, чтобы анализировать свойства благородных газов и в дальнейшем широко применялся (см., например, работы [20,93]). Отталкивание описывается экспоненциальным вкладом, потенциальная яма — потенциалом Морзе, а дальнедействующее ван-дер-ваальсово притяжение — дисперсионными слагаемыми. Эти три потенциала соединяются гладким образом при помощи так называемых сплайнов¹⁾. Этот потенциал был обозначен как *ESMSV* (exponent-spline-Morse-spline-van der Waals) и устроен следующим образом:

$$\frac{V(x)}{\epsilon} = \begin{cases} A \exp[-\alpha(x-1)], & 0 < x \leq x_1, \\ \exp[a_1 + (x-x_1)\{a_2 + (x-x_2)[a_3 + (x-x_1)a_4\}], & x_1 < x < x_2, \\ \exp[-2\beta(x-1)] - 2 \exp[-\beta(x-1)], & x_2 \leq x \leq x_3, \\ b_1 + (x_1-x_3)\{b_2 + (x-x_4)[b_3 + (x-x_3)b_4\}], & x_3 < x < x_4, \\ -c_6x^{-6} - c_8x^{-8} - c_{10}x^{-10}, & x_4 \leq x < \infty, \end{cases} \quad (5.64)$$

где $x = R/R_m$. Точки соединения x_1 , x_2 , x_3 и x_4 варьируют таким образом, чтобы получить наилучшее согласие с экспериментальными данными. Параметры a_i , b_i ($i = 1, 2, 3, 4$) в сплайнах выбираются так, чтобы переход между потенциалами был гладкий. Параметры ϵ , R_m , A , α и β имеют свое обычное значение. Коэффициенты c_6 , c_8 и c_{10} выражаются через дисперсионные постоянные: $c_n = C_n/\epsilon R_m^n$. Наборы параметров для потенциала (5.64) для различных пар благородных газов представлен, например, в работах [10, 20, 93].

Если поведение потенциала при небольших расстояниях несущественно, то можно использовать упрощенный вариант потенциала ESMSV, в который не включается экспоненциальный потенциал Борна–Майера. Потенциал Морзе соединяется с дисперсионным потенциалом Ван-дер-Ваальса сплайном. Этот потенциал обозначается как *потенциал MSV* (Morse-spline-van der Waals). Он

¹⁾ Сплайнами называются функции, которые образованы кусочными комбинациями полиномов так, чтобы полученная функция была непрерывна и дифференцируема, см. работы [94, 95]. Наиболее часто используются кубические сплайны, хотя иногда используются и экспоненциальные, см. уравнение (5.64). Термин “сплайн” (рус. – лекало) происходит из чертежной техники, в которой тонкие рейки, используемые для проведения гладких кривых через данные точки, называются сплайнами.

был использован для изучения анизотропного взаимодействия в комплексах H_2-Rg [48]. В работе [48] потенциал MSV использован в виде (5.38), где для описания центральных потенциалов $V_0(R)$ and $V_2(R)$ выбраны следующие потенциалы:

$$\left. \begin{aligned} V_0(R) &= \epsilon \{ \exp[-2\beta(R - R_m)] - 2 \exp[-\beta(R - R_m)] \}, \\ V_2(R) &= \epsilon \{ A_r \exp[-2\beta'(R - R_m)] - 2A_a \exp[-\beta'(R - R_m)] \}. \end{aligned} \right\} \\
 & \hspace{15em} 0 < R \leq R_m \\
 \left. \begin{aligned} V_0(R) &= a_0 + a_1(R - R_m) + a_2(R - R_m)^2 + a_3(R - R_m)^2(R - R_v), \\ V_2(R) &= b_0 + b_1(R - R_m) + b_2(R - R_m)^2 + b_3(R - R_m)^2(R - R_v). \end{aligned} \right\} \\
 & \hspace{15em} R_m < R \leq R_v \\
 \left. \begin{aligned} V_0(R) &= -C_6 R^{-6} - C_8 R^{-8}, \\ V_2(R) &= -A_d [C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8}] \end{aligned} \right\} \\
 & \hspace{15em} R_v < R < \infty
 \end{aligned} \right\} \quad (5.65)$$

Здесь A_a и A_r — анизотропные коэффициенты слагаемых притяжения и отталкивания вблизи потенциальной ямы; A_d — коэффициент дисперсионной анизотропии; C_6 и C_8 — дисперсионные постоянные, полученные независимо расчетным или экспериментальным путем. В потенциале MSV иногда вместо потенциала Морзе используются две функции Морзе, соединенные в точке σ , где $V(\sigma) = 0$. Такой потенциал обозначается как *потенциал MMSV* или *потенциал M^2SV* . Пак с соавторами [96] использовали потенциал с тремя функциями Морзе, M^3SV , который содержал 18 параметров. Эти параметры были подобраны по воспроизведению таких экспериментальных свойств, как дифференциальное сечение рассеяния, вязкость и вириальные коэффициенты.

5.1.12 Модельные потенциалы при изучении металлов и полупроводников

Как уже было показано в разд. 4.2, влияние многочастичных свойств на некоторые физические свойства металлических кластеров приводят к количественным изменениям, которые не могут быть учтены эффективными парными потенциалами. Ниже рассматриваются некоторые модельные потенциалы для твердых тел, которые учитывают многочастичные неаддитивные эффекты.

5.1.12.1 Клеевые модели

Этот термин был предложен Эрколесси с соавторами [97, 98] для описания “клеевых эффектов” электронов проводимости в металлической связи. Различ-

ные клеевые модели для N -атомной системы могут быть заданы в следующем виде:

$$V = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} V_{ij} + \sum_i V_i(\rho_i) \quad (5.66)$$

где V_{ij} — обычный парный модельный потенциал, штрих означает, что $i \neq j$; $V_i(\rho_i)$ — многочастичный «клеевой» вклад и ρ_i — локальная электронная плотность в узле i , обусловленная вкладами от окружения:

$$\rho_i = \sum_j \phi(R_{ij}). \quad (5.67)$$

Аналитическая форма $V(\rho_i)$ и $\phi(R_{ij})$ зависит от используемого приближения, $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$. Суммирование по j может быть ограничено только ближайшими соседями. Даже в этом случае потенциал $V(\rho_i)$ имеет многочастичный характер, если число ближайших соседей $C \geq 2$.

Очевидно, что ρ_i зависит от координации атома i в решетке. При равновесных расстояниях она может быть выражена непосредственно через координационное число (см. ниже уравнение (5.76)). С другой стороны, ρ_i — локальная электронная плотность в узле i , определяемая соседними атомами, и в первом приближении она будет такой же, что была бы в однородном электронном газе с этой плотностью. Последняя идея лежит в основе методов эффективной среды [99-102], основанных на методах функционала плотности.

Доу и Баскес [101] использовали общее выражение (5.66) для представления потенциальной энергии и подчеркнули, что уравнение (5.66) может применяться для описания как примесных центров в твердых телах, так и атомов в чистых кристаллах, поскольку каждый атом можно считать дефектом, погруженным в среду всех других атомов. Это приближение было названо *методом погруженного атома* (ЕАМ) [101]¹⁾. Позже Баскес с соавторами [105, 106] предложил *модифицированный метод погруженного атома* (МЕАМ), включающий в ЕАМ слагаемые с угловой зависимостью, а также содержащий ряд других улучшений. Для погружающей функции («клеевой» функции) был предложен логарифмический вид [105, 107]:

$$V_i(\rho) = A_i E_i \rho \ln \rho, \quad (5.68)$$

где E_i^0 — энергия сублимации из точки i , а параметр A_i подлежит определению. Применение МЕАМ для некоторых атомарных твердых тел и полученные модельные потенциалы обобщаются в [106, 108, 109].

Финнис и Синклер [110] применили приближение второго момента в модели сильной связи [111], согласно которой энергия когезии на каждый атом меняется как корень квадратный из электронной плотности ρ_i в данном узле. В исходной статье *потенциал Финниса-Синклера* (FS) представлен как:

$$V = \frac{1}{2} \sum'_{i,j} V_{ij}(R_{ij}) - A \sum_i \left(\sum_j \phi(R_{ij}) \right)^{1/2}. \quad (5.69)$$

¹⁾ Метод погруженного атома не следует путать с методом погруженного кластера [103, 104], применяемого для изучения локальной электронной структуры твердого тела.

Для функций V_{ij} и ϕ была принята полиномиальная форма. Отталкивательный парный потенциал имеет вид:

$$V_{ij}(R_{ij}) = \begin{cases} (R_{ij} - c)^2(c_0 + c_1 R_{ij} + c_2 R_{ij}^2) & R \leq c \\ 0 & R > c \end{cases} \quad (5.70)$$

где c — свободный параметр по расстоянию, лежащий между вторым и третьим соседями;

$$\phi(R_{ij}) = \begin{cases} (R_{ij} - d)^2 + \frac{\beta(R_{ij} - d)}{d} & R \leq d \\ 0 & R > d \end{cases} \quad (5.71)$$

где параметр d также лежит между вторым и третьим соседями, β выбирается так, чтобы функция ϕ имеет максимум вблизи положения первого соседа. Общее число параметров потенциала FS равно семи: $A, c_0, c_1, c_2, c, d, \beta$. Они оптимизируются по экспериментальным данным о равновесном объеме, энергии когезии и константам упругости, при этом параметры c, d и β должны удовлетворять условиям, уже упомянутым выше.

Насколько известно, одним из первых приложений приближения сильной связи к модельному потенциалу переходных металлов был потенциал Гупты [112]. Гупта, как впоследствии Финнис и Синклер [110], основывался на модели сильной связи. Ширина полосы d вычислялась как второй момент μ_2 плотности состояний, что привело для энергии когезии, обусловленной d — электронами, к пропорциональности $\sqrt{\mu_2}$. В пренебрежении интегралами перекрывания $d-d$ для вторых и более дальних соседей и прыжковыми интегралами, μ_2 может быть выражено через среднее интегралов межузельных прыжков $\beta(R_j)$ между исходным атомом вначале и атомом, находящимся в узле j :

$$\mu_2 = \sum_j' \beta^2(R_j), \quad (5.72)$$

где суммирование осуществляется только по ближайшим соседям; штрих указывает на то, что слагаемое с $R_j = 0$ не включается. Энергия когезии

$$E_d \sim \left(\sum_j' \beta^2(R_j) \right)^{1/2}. \quad (5.73)$$

Вблизи равновесного расстояния R_0 прыжковые интегралы меняются экспоненциально [111, 113]:

$$\beta(R) = \beta_0 e^{-q(R-R_0)}. \quad (5.74)$$

Полагая, что отталкивательные парные потенциалы имеют такое же экспоненциальное поведение, что совпадает с потенциалом Борна–Майера (5.60), Гупта

предложил один из первых потенциалов семейства клеевых моделей. Потенциал Гупты может быть записан в следующем виде [114]:

$$V^G = u \sum_i' \left\{ A \sum_j \exp \left[-p \left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right] - \left(\sum_j \exp \left[-2q \left(\frac{R_{ij}}{R_0} - 1 \right) \right] \right)^{1/2} \right\}. \quad (5.75)$$

Здесь R_0 — равновесное расстояние между ближайшими соседями. При $R_{ij} = R_0$ когезионная часть потенциала Гупты равна \sqrt{C} , где C — координационное число. Параметры u , A , p и q могут быть получены на основе подгонки к экспериментальным данным и зависят от материала. Потенциал Гупты активно использовался при моделировании металлов и кластеров; например, недавно он был использован при изучении нанокластеров Ni, Ag и Au [115].

В работе [116] данные клеевой модели сравниваются с результатами расчетов методом теории функционала плотности полной энергии, приходящейся на атом в различных структурах из атомов алюминия. В табл. 5.5 приведена полная энергия атомов E_a и координационные числа C для 18 равновесных структур из атомов алюминия. Этим структурам отвечают координационные

Таблица 5.5. Рассчитанная энергия, приходящаяся на один атом, и координационные числа для 18 равновесных структур из атомов алюминия

Тип структуры	Координационное число	Энергия на один атом (эВ)
Атом	0	-54,95
Димер	1	-55,66
Линия	2	-56,28
Графит	3	-56,95
Цилиндр	4	-57,04
Квадратная (плоск.)	4	-57,29
Алмаз	4	-57,42
Квадратная (объемн.)	5	-57,64
Плотная упаковка (плоск.)	6	-57,49
Простая кубическая	6	-57,91
ГЦК 110 (объемн.)	6	-57,54
Плотная упаковка (объемн.)	7	-57,89
ГЦК 100 (объемн.)	8	-57,85
Решетка с вакансиями	8	-58,10
Простая гексагональная	8	-58,12
ОЦК	8	-58,24
ГЦК 111 (объемн.)	9	-57,97
ГЦК	12	-58,31

числа от 0 до 12. Вычисленные энергии были аппроксимированы простой аналитической функцией от координационного числа C :

$$E_a = E_0 + A\sqrt{C} + BC. \quad (5.76)$$

Подгонка по методу наименьших квадратов (МНК) привела к среднеквадратичному отклонению 0,20 эВ при $E_0 = 54,74$ эВ, $A = -1,41$ эВ и $B = 0,09$ эВ. Энергия, приходящаяся на связь E_a/C , уменьшается с увеличением координационного числа. Таким образом, показано, что даже на простейшем уровне клеевая модель оказалась достаточно успешной. Энергия когезии для этого широкого набора структур определяется в существенной степени просто числом ближайших соседей.

Робертсон с соавт. [116] исследовали 25 различных клеевых моделей для структур из атомов алюминия и сравнили полученные результаты с результатами расчетов методом функционала плотности. Для всех исследованных молекул полученная ошибка не превышала $\pm 0,3$ эВ на атом. Был сделан вывод, что минимальная среднеквадратичная ошибка клеевых приближений должна быть не меньше, чем 0.1 эВ на каждый атом. В связи с этим стоит заметить, что метод функционала плотности также далек от того, чтобы быть точным: ошибки при расчетах методом функционала плотности лежат в диапазоне от 0,1 до 0,3 эВ.

Метод подбора параметров клеевой модели на основе теоретических данных, полученных из неэмпирических расчетов, был предложен Эрколесси и Адамсом [117]. Метод заключается в подгонке клеевого потенциала по неэмпирическим атомным силам для различных атомных конфигураций. Аналитические функции, составляющие потенциал, представляются полиномами третьей степени (кубическими сплайнами). Это приближение было применено при построении модельных потенциалов для Al [117], Mg [118] и некоторых бинарных сплавов с Al [119,120].

В работе [121] метод применен [117] для построения модельного потенциала кремния. Было использовано [121] приближение MEAM Баскеса с соавторами [105], хотя трехчастичный потенциал был взят в виде, аналогичному виду потенциала SW (см. следующий раздел). Все аналитические функции в модельном потенциале были представлены в виде кубических сплайнов, каждый из которых содержал 10 подгоночных параметров. В целом 49 независимых параметров были определены по большому набору теоретических и экспериментальных данных по константам упругости и фоновым частотам. Построенный потенциал точно воспроизводит фоновые частоты, константы упругости, энергетику точечных дефектов, энергию образования межузельных комплексов и их геометрию и т. д.

5.1.12.2 Явный учет трехчастичного вклада в модельном потенциале

В ряде исследований трехчастичный потенциал был явно включен в модельный потенциал, описывающий полупроводники и металлы.

Стиллингджер и Вебер (SW) [122] включили трехчастичный потенциал при моделировании твердой и жидкой фаз кремния. Потенциал SW состоит из пятипараметрического парного потенциала:

$$V_2^{SW} = \sum_{i < j} V_{ij}^{SW}(R_{ij}), \quad (5.77)$$

$$V_{ij}^{SW} = \begin{cases} A (BR_{ij}^{-p} - R_{ij}^{-q}) \exp \left[(R_{ij} - a)^{-1} \right], & R_{ij} < a \\ 0, & R_{ij} \geq a \end{cases}$$

и трехчастичного потенциала:

$$V_3^{SW} = \sum_{i < j < k} V_3^{SW}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k), \quad (5.78)$$

$$V_3^{SW}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k) = h(R_{ij}, R_{ik}, \theta_i) + h(R_{ji}, R_{jk}, \theta_j) + h(R_{ki}, R_{kj}, \theta_k),$$

где для функции h была использована двухпараметрическая угловая зависимость с тем же условием обрезания, что и в уравнении (5.77):

$$h(R_{ij}, R_{ik}, \theta_i) = \begin{cases} \lambda \exp \left[\gamma (R_{ij} - a)^{-1} + \gamma (R_{ik} - a)^{-1} \right] \left(\cos \theta_i + \frac{1}{3} \right)^2, & R_{ij} < a \\ 0, & R_{ij} \geq a \end{cases} \quad (5.79)$$

θ_i — угол при вершине i . Трехчастичный вклад равен нулю в случае тетраэдрической конфигурации, когда $\cos \theta_i = -\frac{1}{3}$.

Ограниченный поиск по семи параметрам (A, B, p, q, a , и γ) был проведен, чтобы убедиться, что структура алмаза несколько более стабильна, чем кубическая структура, и что компьютерный расчет дает значение точки плавления и структуру жидкости в разумном согласии с экспериментом. Особенностью потенциала SW является то, что двух- и трехчастичные слагаемые обрезаются при $3,77 \text{ \AA}$, что в 1,6 раза больше межатомного расстояния, поэтому вклад в энергию учитывается только от ближайших соседей.

Бисвас и Хаманн (BH) [123] предложили более разработанную и гибкую схему, обобщающую потенциал SW. Как видно из уравнения (5.79), трехчастичный потенциал может быть представлен через функцию от длин двух связей и угла между ними. Зависимость от угла была разложена [123] в ряд по полиномам Лежандра и это разложение представлено в сепарабельной форме относительно функции двух расстояний:

$$V_3^{BH}(R_{ij}, R_{ik}, \theta_i) = \sum_{\ell} C_{\ell} \phi_{\ell}(R_{ij}) \phi_{\ell}(R_{ik}) P_{\ell}(\cos \theta_i). \quad (5.80)$$

Очевидно, что для практических применений разложение (5.80) должно быть конечным. В исходной работе [123] был использован следующий потенциал для изучения структуры кристалла, поверхности и кластеров кремния:

$$V_3^{BH}(R_{ij}, R_{ik}, \theta_i) = \left[B_1 \phi_1(R_{ij}) \phi_1(R_{ik}) \left(\cos \theta_i + \frac{1}{3} \right)^2 + B_2 \phi_2(R_{ij}) \phi_2(R_{ik}) \left(\cos \theta_i + \frac{1}{3} \right)^3 \right] f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}). \quad (5.81)$$

Наилучший результат был получен с использованием гауссовых функций $\phi_\ell(R) = \exp[-\alpha_\ell R^2]$; $f_c(R)$ есть функция обрезания:

$$f_c(R) = \left[1 + \exp\left(\frac{R - R_c}{\mu}\right) \right]^{-1}. \quad (5.82)$$

Двучастичный потенциал также был выражен через гауссовы функции:

$$V_2^{BH}(R_{ij}) = \left[A_1 e^{-\lambda_1 R_{ij}^2} + A_2 e^{-\lambda_2 R_{ij}^2} \right] f_c(R_{ij}). \quad (5.83)$$

Сравнительный анализ потенциалов SW и ВН представлен в обзоре Карлссона [124], в котором также обсуждаются другие приближения, выходящие за пределы описания взаимодействия в переходных металлах и полупроводниках методом парных потенциалов.

Маррел и Моттрэм (ММ) [125] предложили использовать для описания атомарных твердых тел другую модель потенциала с оригинальной формой трехчастичного потенциала. В последнем используются симметрические координаты (Q). Это отличает потенциал ММ от SW и ВН потенциалов. Потенциал ММ содержит угловую зависимость, неявно включенную в полином от симметризованных координат, и состоит из суммы двучастичных и трехчастичных слагаемых:

$$V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)} + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{(3)}.$$

Двучастичные вклады описываются как потенциал Ридберга (5.24):

$$V_{ij} = -D(1 + a\rho_{ij})e^{-a\rho_{ij}}, \quad (5.84)$$

где

$$\rho_{ij} = \frac{R_{ij} - R_e}{R_e}, \quad (5.85)$$

D — энергия диссоциации и R_e — равновесное расстояние для двучастичного потенциала. Эти два фактора являются подгоночными и выбираются таким образом, чтобы энергия когезии и постоянные решетки исходных структур воспроизводились точно.

Трехчастичный потенциал построен как полносимметричный по отношению к обмену атомов полином $P(Q_1, Q_2, Q_3)$ с экспоненциальным множителем:

$$V_{ijk}^{(3)} = DP(Q_1, Q_2, Q_3) \exp(-bQ_1) \quad (5.86)$$

где

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{ij} \\ \rho_{ik} \\ \rho_{jk} \end{bmatrix} \quad (5.87)$$

В первоначальных исследованиях [125-127] был использован кубический полином с 7 параметрами:

$$P(Q_1, Q_2, Q_3) = c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_1^2 + c_3 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_4 Q_1^3 + c_5 Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_6 (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2). \quad (5.88)$$

В последующих исследованиях использовались полиномы с большим числом параметров, которые подгонялись по экспериментальным фононно-дисперсионным кривым и константам упругости минимизацией среднеквадратичного отклонения.

Потенциал ММ очень хорошо воспроизводит параметры решетки и некоторые другие свойства различных атомарных кристаллов [125–127]. Он был также активно использован при изучении кластеров, см., например, работу [128] и ссылки в ней. Отметим, что применение потенциала ММ (и других описанных выше потенциалов) для изучения кластеров не может быть строго обосновано. Как и для каждой полуэмпирической модели, параметры которой подбираются по экспериментальным данным для кристаллической фазы, потенциал ММ не может хорошо описывать свойства небольших конечных систем. В случае молекул и кластеров, в отличие от конденсированной фазы, отсутствует трансляционная симметрия, а также сильно отличается их электронный спектр, имеющий дискретный характер. Для потенциала ММ существует еще одно обстоятельство, которое не позволяет использовать его для изучения кластерных систем, а именно отсутствие дисперсионных вкладов. Поэтому потенциал ММ плохо описывает взаимодействие на больших расстояниях. Это не очень существенно в случае кристаллов, где приближение ближних соседей оказывается достаточно хорошим, однако учет дисперсионных вкладов необходим при изучении кластеров. Процедуры построения модельных потенциалов для кластеров, основанные на молекулярных концепциях, обсуждаются в следующем разделе.

5.1.13 Модельные потенциалы, параметризованные по результатам неэмпирических расчетов потенциальных поверхностей

Параметры практически всех модельных потенциалов, обсуждаемых в этом разделе, были определены по экспериментальным данным, за исключением двух случаев. Потенциал вода–вода, разработанный Клементи и его группой [65–67], был параметризован по точкам на вычисленной неэмпирически поверхности потенциальной энергии (разд. 5.1.7.4). В приближении Эрколесси и Адамса [117] клеевой потенциал параметризовался по базе неэмпирически вычисленных данных (разд. 5.1.12.1). Тенденция к определению параметров потенциала по данным теоретических расчетов выглядит многообещающей, если точность вычислений достаточно высока. На настоящем уровне развития методов вычислительной химии и физики это условие может быть легко выполнено.

Насколько известно, первыми парными модельными потенциалами для молекулярных систем, параметры которых были подобраны по данным неэмпирических расчетов, был потенциал, разработанный Клементи с сотрудниками [129–131]. В этих работах использовалось так называемое приближение атом-атомных потенциалов (ААР), см. разд. 4.5. В приближении ААР взаимодействие между молекулами определяется через сумму парных атом-атомных взаимодействий:

$$V(R, \Omega) = \sum_{a < b} V_{ab}(R_{ab}), \quad (5.89)$$

R и Ω — наборы радиальных и угловых переменных, определяющих взаимную ориентацию молекул.

Для сложных молекулярных систем Клементи с соавторами [131] ввел дополнительные обозначения для одних и тех же атомов, помещенных в различное химическое окружение, и использовал потенциал Леннард-Джонса, модифицированный добавлением кулоновского слагаемого, см. уравнение (4.93). Класс атомов определялся их валентным состоянием и их зарядом q . В работе [131] определены параметры ААР взаимодействия аминокислот с водой, при этом было рассмотрено 23 типа атомов аминокислот и два типа атомов молекулы воды. В результате были построены 46 ААР для описания потенциальных кривых взаимодействия аминокислота – вода. В этой процедуре было подобрано $46 \cdot 3 = 138$ параметров. Для уменьшения линейной зависимости между параметрами были использованы для каждого параметра от 15 до 20 точек на теоретических потенциальных кривых для различных конформаций.

В работе [132] предложена двухэтапная процедура подгонки параметров. Был использован потенциал типа потенциала Клементи с экспоненциальной формой отталкивательного вклада. На первом этапе проводится подгонка параметров по значениям энергии взаимодействия, вычисленной в первом и втором порядках теории возмущений. Параметры обменной части ААР определяются по значениям $E_{int}^{(1)}$, а параметры дисперсионного вклада — по $E_{int}^{(2)}$. Это позволяет существенно уменьшить число параметров, которые определяются одновременно. Атомные заряды, которые фигурируют в кулоновском слагаемом, не варьируются, и определяются непосредственно из условия наилучшего согласия с известными результатами для молекулярных мультипольных моментов. Параметры потенциала ААР, полученные таким образом, были использованы в качестве стартовых значений при последующей подгонке по неэмпирическим потенциальным кривым.

Модельные потенциалы, параметры которых определены по данным неэмпирических расчетов, называются *неэмпирическими модельными потенциалами*, в отличие от полuéмпирических модельных потенциалов. Такие модельные потенциалы, учитывающие многочастичные взаимодействия, были разработаны несколькими группами исследователей [133–139]. Неэмпирический модельный потенциал для Ag_6 [136, 137] состоит из двух-, трех- и четырехчастичных слагаемых, каждое из которых состоит из экспоненциального обменного и дисперсионных членов. Аналитическая форма последних взята из

теории возмущений вплоть до четвертого порядка. С полученным модельным потенциалом методами молекулярной динамики были исследованы структурные и динамические свойства кластера Ag_6 [136, 137, 140].

Отметим, что в случае атомов с открытой оболочкой, таких как Ag (или Li , Na и т. д.), обменная энергия вносит существенный вклад в ковалентное связывание и отрицательна в области потенциального минимума и при больших расстояниях [141]. Двучастичный модельный потенциал, построенный как сумма экспоненциального обменного вклада и соответствующего дисперсионного слагаемого (потенциал Бакингема), позволяет достичь точного воспроизведения произвольной двухатомной потенциальной кривой, но полученная таким образом двучастичная обменная энергия положительна при всех расстояниях. Таким образом, двучастичный модельный потенциал Бакингема не может быть использован при анализе природы связи при взаимодействии атомов с открытой оболочкой.

Для атомов с замкнутыми электронными оболочками (или подоболочками, как в случае щелочноземельных металлов) выбор потенциала типа Бакингема для описания двучастичных взаимодействий может быть обоснован, поскольку такие атомы не имеют мультипольных моментов и их электростатические и индукционные взаимодействия обусловлены в первую очередь перекрыванием, как и в случае обмена, из чего следует их короткодействующий характер. Таким образом, все эти взаимодействия могут быть описаны одинаковыми аналитическими функциями с экспоненциальным поведением. При больших расстояниях, на которых перекрывание между электронными функциями взаимодействующих атомов мало, только дисперсионные силы вносят вклад в энергию взаимодействия. Ниже мы рассмотрим неэмпирические модельные потенциалы, предложенные для тримеров щелочноземельных металлов Be_3 , Mg_3 и Ca_3 [142].

Для трехатомных систем модельные потенциалы естественным образом могут быть представлены в виде суммы дву- и трехчастичных вкладов:

$$V(ABC) = V_2 + V_3 = \sum_{a < b} V_{ab} + V_{abc}. \quad (5.90)$$

Двучастичный потенциал Бакингема был использован с дисперсионными слагаемыми вплоть до R^{-10} , а обменное слагаемое было умножено на полином следующим образом:

$$V_{ab} = (a_0 + a_1 R_{ab} + a_2 R_{ab}^2 + a_3 R_{ab}^3) \exp(-\alpha R_{ab}) - \left(C_6 \frac{D_6(R_{ab})}{R_{ab}^6} + C_8 \frac{D_8(R_{ab})}{R_{ab}^8} + C_{10} \frac{D_{10}(R_{ab})}{R_{ab}^{10}} \right). \quad (5.91)$$

Таким образом были учтены диполь-дипольное (R^{-6}), диполь-квадрупольное (R^{-8}) и диполь-октупольное вместе с квадруполь-квадрупольным (R^{-10}) дисперсионные взаимодействия. Демфирующие функции $D_n(R_{ab})$, которые улуч-

пают поведение дисперсионной энергии в области перекрытия, были взяты в виде:

$$D_n = \begin{cases} \exp \left[-\beta_n \left(\frac{k_n}{R_{ab}} - 1 \right)^2 \right], & R_{ab} < k_n, \\ 1, & R_{ab} \geq k_n. \end{cases} \quad (5.92)$$

Для каждого D_n используется одно и то же значение k_n ; отказ от этого условия существенно не улучшает аппроксимацию.

Причина включения демфирующей функции в модельный потенциал состоит в следующем. Для средних расстояний выражение для дисперсионной энергии, определяемое стандартной теорией возмущений, неверно. На этих расстояниях необходимо учитывать обменные эффекты. Мультипольное разложение также неверно на расстояниях, когда перекрытие волновых функций взаимодействующих атомов становится большим. Как показано в работе [143], поправки к мультипольному разложению в данном случае достаточно велики. Демпфирующая функция улучшает поведение дисперсионных вкладов на коротких и средних расстояниях, см. обсуждение в разд. 3.1.5.

Трехчастичный потенциал был также представлен в виде суммы обменного и дисперсионного слагаемых:

$$V_3 = V_3^{each} + V_3^{disp}. \quad (5.93)$$

Трехчастичные обменные слагаемые записаны в координатах симметрии, предложенных для твердых тел [125], см. разд. 5.1.12.2. Эти координаты соотносятся с тремя сторонами треугольника как

$$\begin{aligned} Q_1 &= (R_{ab} + R_{bc} + R_{ca}) / (3)^{1/2}, \\ Q_2 &= (R_{bc} - R_{ca}) / (2)^{1/2}, \\ Q_3 &= (2R_{ab} - R_{bc} - R_{ca}) / (6)^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Потенциал должен быть симметричен относительно перестановки атомов, что достигается использованием полносимметричных комбинаций:

$$Q_1, Q_2^2 + Q_3^2, \text{ и } Q_3^3 - 3Q_3Q_2^2. \quad (5.95)$$

В случае симметрии C_{2v} ($R_{bc} = R_{ca}$) Q_2 равно нулю, но, поскольку существует только одна квадратичная и одна кубическая симметричная комбинация Q_2 и Q_3 , точки для подгонки на поверхности Q можно использовать только для конфигураций с симметрией C_{2v} , что однозначно определяет разложение по Q_2 и Q_3 до пятой степени; только для более высоких степеней необходимо использовать точки для конфигураций с симметрией C_s . Обменная часть

трехчастичного вклада была задана одной экспонентой и полиномом пятого порядка с 15 коэффициентами следующим образом:

$$V_3^{exch} = [(b_2 + b_3 Q_1 + b_4 Q_1^2) + (Q_2^2 + Q_3^2) (b_5 + b_6 Q_1 + b_7 Q_1^2) + (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) (b_8 + b_9 Q_1 + b_{10} Q_1^2) + (Q_2^2 + Q_3^2)^2 (b_{11} + b_{12} Q_1 + b_{13} Q_1^2) + (Q_2^2 + Q_3^2) (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) (b_{14} + b_{15} Q_1 + b_{16} Q_1^2)] \exp(-b_1 Q_1). \quad (5.96)$$

Для трехчастичной дисперсионной энергии использовано выражение АТМ (6.64) с добавленным произведением трех двучастичных демфирующих функций:

$$V_3^{disp} = C_9 \frac{D_3(R_{ab}) D_3(R_{ac}) D_3(R_{bc})}{R_{ab}^3 R_{ac}^3 R_{bc}^3} (1 + 3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c). \quad (5.97)$$

Демфирующая функция D_3 имела такую же форму (5.92), что и использованная в уравнении (5.91), но с независимыми значениями k_3 и β_3 .

Параметры V_2 и V_3 подгонялись отдельно к неэмпирически вычисленной потенциальной кривой для димеров и трехчастичной потенциальной поверхности, соответственно. Неэмпирические расчеты были выполнены по теории возмущений Мёллера–Плессе четвертого порядка (MP4(SDTQ)) в приближении замороженного остова. Был использован трехкратно расщепленный валентный базисный набор, расширенный одной диффузной p -функцией, тремя наборами из пяти d -функций и одного набора из семи f -функций, обозначаемый как (6-311+G(3df)).

Оптимальные значения параметров представлены в табл. 5.6 и 5.7. Размерности параметров соответствуют выражениям для модельных потенциалов, так b_1 выражено в ккал·моль, b_5 в ккал·моль⁻¹ Å⁻².

Насколько известно, экспериментальных данных по тримерам щелочноземельных металлов еще не опубликовано, поэтому качество модельных потенциалов можно сравнить только с результатами неэмпирического расчета. Равновесные расстояния (R_0) и энергии связи (E_b) для тримеров с симметрией D_{3h} , вычисленные в приближении MP4 (SDTQ) [145], представлены в табл. 5.8. Согласие вполне удовлетворительное. Лучшие опубликованные теоретические результаты для тримера, представленные в табл. 5.8, показывают, что подгонка параметров по данным метода MP4 (SDTQ) хорошо обоснована.

Аналитическая форма, использованная в модельных потенциалах (5.90)–(5.97) точна в широком интервале расстояний. После подгонки параметров эти электронно-коррелированные неэмпирические модельные потенциалы могут быть использованы в молекулярно-динамических расчетах кластеров металлов для изучения их структурных и динамических особенностей, в расчетах столкновительной динамики и других физических и химических приложениях.

Таблица 5.6. Оптимизированные параметры для двухчастичных потенциалов [142] (определения параметров см. в тексте). Расстояния приведены в Å, энергия — в ккал/моль.

Параметры	Be ₂	Mg ₂	Ca ₂
$V_2(\text{exch})$			
a_0	$9,836 \cdot 10^3$	$-3,489 \cdot 10^3$	$-4,718 \cdot 10^4$
a_1	$-9,021 \cdot 10^3$	$1,472 \cdot 10^4$	$5,102 \cdot 10^4$
a_2	$2,906 \cdot 10^3$	$-6,068 \cdot 10^3$	$-1,339 \cdot 10^4$
a_3	$-2,960 \cdot 10^2$	$8,144 \cdot 10^2$	$1,074 \cdot 10^3$
α	1,920	2,230	1,980
rms	$5,70 \cdot 10^{-2}$	$9,80 \cdot 10^{-2}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$
$V_2(\text{disp})$			
C_6	$4,107 \cdot 10^3$	$1,041 \cdot 10^4$	$3,287 \cdot 10^4$
C_8	$4,853 \cdot 10^4$	$1,158 \cdot 10^5$	$5,543 \cdot 10^5$
C_{10}	$2,788 \cdot 10^3$	$2,835 \cdot 10^4$	$3,617 \cdot 10^5$
β_6	1,540	$4,980 \cdot 10^{-1}$	$7,310 \cdot 10^{-1}$
β_8	$6,010 \cdot 10^{-1}$	1,989	2,494
β_{10}	$2,770 \cdot 10^{-1}$	$2,610 \cdot 10^{-1}$	$3,730 \cdot 10^{-1}$
k_n ^{a)}	6,5	7,0	8,0
среднеквадратичное отклонение	$7,00 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$

^{a)} Для каждого значения D_n в дисперсионной составляющей потенциала (5.90) использовалось одно и то же значение k_n .

5.2 Определение параметров модельных потенциалов

Широко используемый способ получения межмолекулярных потенциалов из экспериментальных данных состоит в подгонке параметров некоторого модельного потенциала таким образом, чтобы он наилучшим образом воспроизводил измеряемые экспериментально параметры. Существует ряд математических приемов, позволяющих стандартизировать процедуру подгонки. Методы максимальной вероятности и наименьших квадратов применяются наиболее часто [150–152].

Следует отметить, что информация о потенциале может быть также получена непосредственно решением обратной задачи, которая заключается в прямой реконструкции потенциала на основе экспериментальных данных для заданного свойства без предварительного представления аналитического вида потенциала. Решение этой проблемы зачастую сложно по ряду принципиальных и чисто математических причин. Тем не менее были развиты различные эффективные процедуры по построению потенциала на основе экспериментальных данных. Некоторые из них обсуждаются в разд. 5.3.

Таблица 5.7. Оптимизированные параметры для трехчастичных потенциалов [142] (определения параметров см. в тексте). Расстояния приведены в Å, энергия — в ккал/моль.

Параметры	Be ₃	Mg ₃	Ca ₃
b_1	2,187	1,016	1,402
b_2	$-5,751 \cdot 10^5$	$2,692 \cdot 10^3$	$-4,710 \cdot 10^4$
b_3	$3,537 \cdot 10^5$	$-2,193 \cdot 10^3$	$3,846 \cdot 10^4$
b_4	$-6,242 \cdot 10^4$	$2,241 \cdot 10^2$	$-7,807 \cdot 10^3$
b_5	$-5,296 \cdot 10^4$	$2,179 \cdot 10^3$	$-9,334 \cdot 10^4$
b_6	$3,851 \cdot 10^4$	$-1,698 \cdot 10^3$	$-1,714 \cdot 10^4$
b_7	$-9,112 \cdot 10^3$	$3,781 \cdot 10^2$	$1,805 \cdot 10^4$
b_8	$-7,203 \cdot 10^4$	$-3,499 \cdot 10^2$	$1,624 \cdot 10^5$
b_9	$4,079 \cdot 10^4$	$2,062 \cdot 10^2$	$-6,781 \cdot 10^4$
b_{10}	$-3,601 \cdot 10^3$	$-9,744 \cdot 10^1$	$7,819 \cdot 10^2$
b_{11}	$-1,514 \cdot 10^4$	$2,347 \cdot 10^2$	$-1,640 \cdot 10^4$
b_{12}	$1,032 \cdot 10^4$	$-1,574 \cdot 10^2$	$-6,108 \cdot 10^3$
b_{13}	$-9,708 \cdot 10^2$	4,954	$2,446 \cdot 10^2$
b_{14}	$2,999 \cdot 10^2$	$1,739 \cdot 10^2$	$3,209 \cdot 10^4$
b_{15}	$-3,956 \cdot 10^3$	$1,663 \cdot 10^1$	$-2,233 \cdot 10^3$
b_{16}	$5,180 \cdot 10^2$	$-7,840 \cdot 10^{-1}$	$4,961 \cdot 10^1$
β_3	$4,000 \cdot 10^{-1}$	1,200	$5,000 \cdot 10^{-1}$
k_3	1,5	6,0	6,0
C_9 ^{a)}	$4,1585 \cdot 10^3$	$2,277 \ 56 \cdot 10^4$	$2,206 \ 014 \cdot 10^5$
среднеквадратичное отклонение	$4,50 \cdot 10^{-1}$	$3,10 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$

^{a)} Значение C_9 взято из [144].

Таблица 5.8. Сравнение значений равновесной геометрии R_0 и энергии связывания E_b для модельных потенциалов тримеров щелочноземельных металлов (геометрия симметрии D_{3h}) и полученных в результате неэмпирического расчета в приближении MP4(SDTQ) [145], а также в рамках других опубликованных расчетов. Расстояния приведены в Å, энергия — в ккал/моль

	Be ₃		Mg ₃		Ca ₃	
	R_0	E_b	R_0	E_b	R_0	E_b
Модельный потенциал	2,21	25,68	3,39	7,21	4,17	11,05
MP4(SDTQ) [145]	2,24	25,90	3,32	7,12	4,12	11,66
MRCI [146]	2,22	22,4	3,37	6,30		
Наилучшие оценки						
MP2-R12	2,20	26,9	3,37	8,00		
CI [148]					3,97	11,53
MRCI [149]					4,16	12,10



Рис. 5.11. Схема итерационного цикла подгонки параметров потенциала.

Блок-схема процедуры подгонки параметров представлена на рис. 5.11. Пусть задано n экспериментальных значений F :

$$F_1 \pm \sigma_1, \quad F_2 \pm \sigma_2, \dots, \quad F_n \pm \sigma_n$$

где $\pm \sigma_i$ — ошибка i -го измерения. Будем считать, что измеряемая величина явно или косвенно связана функциональной зависимостью с межмолекулярным потенциалом. Следовательно, измеряемая величина может быть представлена как функция от параметров. Подставляя начальный набор параметров $\mathbf{p}^0 (p_1^0, p_2^0, \dots, p_m^0)$ в потенциал, можно получить значение F в рассматриваемых точках, то есть найти такую функцию $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}^0)$, в которой $\mathbf{q}_j (q_{j1}, q_{j2}, \dots, q_{jr})$ суть координаты экспериментальных точек. Обычно аналитические выражения $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}^0)$ одинаковы для всех j , но они могут различаться, в частности, когда один и тот же набор параметров определяется одновременно по нескольким свойствам. Поскольку начальный набор параметров выбирается на основе каких-то физических представлений, а иногда и интуитивно, то вычисленные и измеренные значения F отличаются. Для того чтобы определить наилучший набор параметров, часто используется стандартная процедура метода наименьших квадратов (МНК). Рассмотрим эту процедуру более подробно.

В приближении МНК сумма квадратов отклонений, веса которых обратно пропорциональны квадратам ошибок, выбирается в качестве функционала, который минимизируется:

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j]^2. \quad (5.98)$$

Требуемый набор параметров \mathbf{p} должен удовлетворять минимуму выражения (5.98), и, следовательно, должен удовлетворять уравнениям:

$$\partial S(\mathbf{p}) / \partial p_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (5.99)$$

При решении уравнения (5.99) получают набор параметров \mathbf{p} , который отличается от \mathbf{p}^0 на некоторую поправку:

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}^0 + \Delta\mathbf{p}.$$

Набор уравнений (5.99) решается итерационно в предположении, что поправка $\Delta\mathbf{p}$ мала¹⁾. Тогда левая часть уравнений (5.99) может быть приближена двумя первыми слагаемыми ряда Тейлора в точке \mathbf{p}^0 :

$$\left[\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} + \sum_{k=1}^m \left[\frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_i \partial p_k} \right]_{\mathbf{p}^0} \Delta p_k = 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad (5.100)$$

где производные могут быть легко вычислены из выражения (5.98):

$$\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} = 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j] \frac{\partial f_j}{\partial p_i}. \quad (5.101)$$

$$\frac{\partial^2 S(\mathbf{p})}{\partial p_i \partial p_k} = 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} \frac{\partial f_j}{\partial p_k} \frac{\partial f_j}{\partial p_i} + 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j] \frac{\partial^2 f_j}{\partial p_i \partial p_k}. \quad (2.102)$$

В рамках процедуры МНК часто используют приближенное выражение для вторых производных:

$$Z_{ik} = 2 \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} \frac{\partial f_j}{\partial p_k} \frac{\partial f_j}{\partial p_i} \quad (5.103)$$

вместо точного выражения (5.102). Применение формулы (5.103) значительно упрощает численную процедуру, поскольку она содержит только первые производные функции f .

Подстановка выражений (5.101) и (5.103) в (5.100) дает набор уравнений:

$$\sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} [f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}) - F_j] \left[\frac{\partial f_j}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} + \sum_{k=1}^m \Delta p_k \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2} \left[\frac{\partial f_j}{\partial p_k} \frac{\partial f_j}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (5.104)$$

Эти уравнения линейны относительно поправки Δp_k . Их решение выражается с помощью матриц, обратных к матрицам, определяемым выражением (5.103). Перепишем набор уравнений (5.104) с использованием выражений (5.101) и (5.103):

$$\left[\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} + \sum_{k=1}^m Z_{ik}(\mathbf{p}^0) \Delta p_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (5.105)$$

¹⁾ Если функция $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p})$ линейно зависит от параметров \mathbf{p} , то нет необходимости в использовании итерационной процедуры, поскольку в этом случае решение уравнений (5.100) дает координаты $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$ точного минимума.

Тогда получим

$$\Delta p_k = - \sum_{i=1}^m \left[\frac{\partial S(\mathbf{p})}{\partial p_i} \right]_{\mathbf{p}^0} Z_{ik}^{-1}(\mathbf{p}^0). \quad (5.106)$$

Таким образом, решение выражается через элементы матрицы \mathbf{Z}^{-1} . Для того чтобы оно существовало, необходимо, чтобы определитель матрицы \mathbf{Z} был ненулевой (условие того, что матрица несингулярна)¹⁾. После того как скорректированный набор параметров $\mathbf{p}^{(1)} = \mathbf{p}^0 + \Delta \mathbf{p}$ определен, вычисляется новое значение $f_j(\mathbf{q}_j, \mathbf{p}^{(1)})$ и процедура повторяется. Такая итерационная процедура продолжается, пока относительная поправка $|\Delta p_i^{(n)} / \Delta p_i^{(n-1)}|$ не станет меньше, чем заданный порог сходимости. Например, Ле Рой и ван Кранендонк [47] использовали процедуру МНК для подгонки семи параметров анизотропного потенциала системы Rg–H₂. При этом был использован порог сходимости по всем параметрам, равный 0,00001.

Если существует сильная зависимость между параметрами, то возникают другие проблемы. Зависимость данного параметра от других часто характеризуется корреляционным множителем R_i , определяемом как:

$$R_i = Z_{ii} (Z^{-1})_{ii}, \quad R_i \geq 1. \quad (5.107)$$

Матрица Z обозначается как *информационная матрица Фишера*, а матрица Z^{-1} — как *дисперсионная матрица*. Диагональные элементы дисперсионной матрицы $(Z^{-1})_{ii} = \sigma_i^2$ характеризуют дисперсию $\sigma_i^2 = (p_i - \bar{p}_i)^2$ параметра p_i . Если дисперсионная матрица нормирована так, что ее диагональные элементы равны единице, то есть выбирается матрица с элементами $(1/\sigma_i \sigma_k)(Z^{-1})_{ik}$, то получающаяся матрица называется корреляционной матрицей. Ее недиагональные элементы отвечают степени коррелированности соответствующих пар параметров. Степень взаимозависимости пар параметров пропорциональна соответствующим недиагональным элементам корреляционной матрицы. Последнее утверждение означает, что изменение одного параметра может быть компенсировано соответствующим изменением других. В качестве примера рассмотрим корреляционную матрицу для семи параметров, определенную Ле Роем и ван Кранендонком [47]:

	ϵ	R_e	S_1	S_2	a_{13}	a_6	S_3
ϵ	1						
R_e	0,856	1					
S_1	0,157	0,030	1				
S_2	-0,029	-0,136	0,976	1			
a_{13}	-0,410	-0,521	-0,563	-0,492	1		
a_6	-0,415	-0,507	-0,570	-0,495	0,996	1	
S_3	-0,034	-0,119	0,326	0,260	-0,125	-0,193	1

¹⁾ На практике часто встречаются плохо обусловленные матрицы. Определение обратной матрицы тогда весьма затруднительно. В этих случаях должны быть использованы специальные методы регуляризации [153].

Как следует из корреляционной матрицы, наибольшая зависимость существует между парами параметров S_1, S_2 и a_{13}, a_6 . Причина этой зависимости обсуждается в работе [47].

Следует помнить, что согласие, достигнутое между эмпирическим потенциалом и экспериментальными данными, не является оправданием того утверждения, что найдено единственное решение, поскольку экспериментальные данные часто могут быть описаны различными аналитическими потенциалами. К тому же потенциал, параметры которого подобраны для воспроизведения какого-то одного свойства, может давать очень плохое описание другого свойства, поскольку для различных свойств могут быть существенны различные участки потенциальной кривой. Например, сечение высокоэнергетических столкновений определяется отталкивательной областью на малых расстояниях, в то время как для определения равновесных теплофизических свойств ключевую роль играет поведение потенциала вблизи точки минимума. Таким образом, чтобы воспроизвести потенциальную кривую более точно, полезно использовать экспериментальные данные по различным свойствам. В тех случаях, когда число физических свойств, описываемых одним и тем же потенциалом, не меньше числа параметров потенциала, последний можно определить решением соответствующей системы уравнений, не прибегая к процедуре подгонки.

Еллинек и Лопес [154, 155] разработали так называемую процедуру *минимизации максимальной ошибки* совместно с методом наименьших квадратов для отбора наилучших индивидуальных подгоняемых величин (свойств). Идея минимизации максимальной ошибки была использована в качестве ведущего критерия в определении весов в процедуре МНК. Она была применена при выборе оптимальных параметров потенциала Гупты, уравнение (5.75), для никеля [155].

Для того чтобы потенциал с параметрами, определенными на основе экспериментальных данных, был реалистичным, должны выполняться следующие очевидные условия:

- (i) существование достаточно строгой теории, связывающей измеряемое свойство с межмолекулярным потенциалом;
- (ii) высокая чувствительность измеряемого свойства к выбору аналитической формы потенциала;
- (iii) достаточно точные измерения, то есть малые экспериментальные ошибки.

5.3 Реконструкция потенциалов на основе экспериментальных данных

В предыдущем разделе мы обсуждали проблемы определения модельных потенциалов путем определения входящих в них параметров. Эти проблемы связаны непосредственно с неопределенностью выбора аналитической формы и неоднозначностью процедуры определения параметров. Следовательно, большое значение имеет возможность построения потенциала на основе экс-

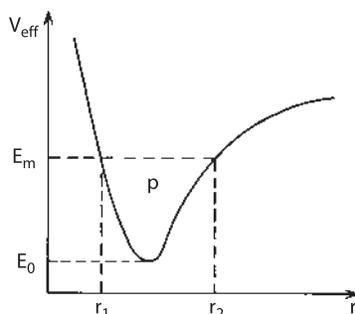


Рис. 5.12. Диаграмма, иллюстрирующая использование метода RKR для восстановления потенциальной кривой двухатомной молекулы.

периментальных данных без предварительных допущений о его аналитической форме. Такая процедура строго разработана в теории рассеяния и носит название решения *обратной задачи рассеяния*. Но сначала была разработана процедура построения потенциала для потенциальных кривых двухатомных молекул.

5.3.1 Метод Ридберга–Клейна–Риса

На основе полуклассического приближения Ридберг [26, 156] и Клейн [157] разработали графический метод, который позволял соотносить наблюдаемые экспериментально колебательно-вращательные уровни энергии с классическими точками поворота при движении ядер. Этот метод дает возможность построить потенциал на основе спектроскопических данных. Данная графическая процедура была позже модифицирована Рисом [158] и обычно называется методом *Ридберга–Клейна–Риса* (RKR).

Типичная потенциальная кривая для двухатомной молекулы и некоторые обозначения представлены на рис. 5.12. Эффективная потенциальная энергия имеет вид¹⁾:

$$V_{eff}(r) = V(r) + K/r^2 \quad (5.108)$$

где K/r^2 — центробежная энергия, $K = (\hbar^2/2\mu) J(J+1)$, J — вращательное квантовое число и μ — приведенная масса данной молекулы. Площадь P между данным колебательным вращательным уровнем E_m и потенциальной кривой определяется интегралом:

$$P = \int_{r_1}^{r_2} [E_m - V_{eff}(r)] dr. \quad (5.109)$$

¹⁾ Здесь и далее межъядерное расстояние будет обозначаться строчной буквой r .

Интеграл зависит только от двух параметров, E_m и K . Производная P по этим параметрам связана простейшим образом с точками поворота r_1 и r_2 :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E_m}\right)_K = \int_{r_1}^{r_2} dr = r_2 - r_1, \quad (5.110)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial K}\right)_{E_m} = - \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}. \quad (5.111)$$

Для того чтобы получить r_1 и r_2 из уравнений (5.110) и (5.111), площадь P должна быть выражена через значения энергии, наблюдаемые экспериментально. Поскольку число колебательно-вращательных уровней велико, форма потенциальной кривой может быть воспроизведена с хорошей точностью.

Подинтегральное выражение в (5.109) может быть представлено как интеграл Эйлера первого рода:

$$E_m - V_{eff} = \frac{2}{\pi} \int_{V_{eff}}^{E_m} \left(\frac{E_m - E'}{E' - V_{eff}}\right)^{1/2} dE'. \quad (5.112)$$

и уравнение (5.109) переходит в следующее:

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{\pi} \int_{r_1}^{r_2} dr \int_{V_{eff}}^{E_m} \left(\frac{E_m - E'}{E' - V_{eff}}\right)^{1/2} dE' = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{E_0}^{E_m} dE' (E_m - E')^{1/2} \oint \frac{dr}{(E' - V_{eff})^{1/2}} \end{aligned} \quad (5.113)$$

где E_0 — значение потенциальной кривой в минимуме. Введем теперь фазовый интеграл, который удовлетворяет условиям квантования Бора-Зомерфельда

$$I = \oint P_q dq \equiv \oint \sqrt{2\mu(E - V_{eff})} dr = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar. \quad (5.114)$$

Из уравнения (5.114) следует, что

$$\frac{dI}{dE} = \sqrt{\frac{\mu}{2}} \oint \frac{dr}{\sqrt{E - V_{eff}}}. \quad (5.115)$$

Соотношение (5.115) позволяет исключить неизвестную функцию $V_{eff}(r)$ в уравнении (5.113):

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi^2 \mu}} \int_{E_0}^{E_m} (E_m - E')^{1/2} \frac{dI}{dE'} dE' \quad (5.116)$$

или

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi^2 \mu}} \int_0^I (E_m - E')^{1/2} dI' \quad (5.117)$$

где I — значение фазового интеграла, отвечающего энергии E_m ; это значение может быть получено из условия $E'(I', K) = E_m$. Колебательно-вращательная энергия может быть представлена в виде суммы полиномов вращательных (J) и колебательных (v) квантовых чисел:

$$E_{vJ} = \sum_{l,n} a_{ln} \left(v + \frac{1}{2}\right)^l [J(J+1)]^n. \quad (5.118)$$

Путем введения I из уравнения (5.114) и K , выраженного J , уравнение (5.118) может быть переписано как

$$E(I, K) = \sum_{l,n} b_{ln} I^l K^n. \quad (5.119)$$

Подставляя в уравнение (5.117) выражение (5.119) вместо E' и дифференцируя полученные интегралы по E_m и K , можно определить точки r_1 и r_2 на потенциальной кривой, которые отвечают экспериментальным значениям энергии E_m . Эффективная процедура вычисления интегралов, применяемая в методе RKR и устраняющая их расходимость у верхней границы, предложена Камински [159]. Последующее развитие теории RKR представлено в обзоре [43].

Аппроксимационная процедура восстановления потенциальных поверхностей многоатомных молекул на основе их колебательно-вращательного спектра, которая обобщает подход RKR на связанные моды многоатомных молекул, развита в работе Гербера и др. [160].

5.3.2 Обратная задача рассеяния

5.3.2.1 Общая формулировка задачи

Согласно квантовой теории рассеяния [161, 162], вся информация о потенциале рассеяния содержится в фазовых сдвигах δ_1 . Амплитуды рассеяния, которые определяют сечения рассеяния, измеряемые экспериментально, выражаются через фазовые сдвиги соотношением Факсена–Хольтсмарка. Интегральные отношения, которые непосредственно связывают амплитуды рассеяния с потенциалом рассеяния, могут быть получены только в следующих двух предельных случаях:

- (1) приближении Борна, когда $\delta_1 \ll 1$;
- (2) полуклассическом приближении, когда $\delta_1 \gg 1$.

Во всех других случаях амплитуды рассеяния связаны неявно с рассеивательным потенциалом с помощью фазового сдвига. Процедура получения амплитуды рассеяния и фазовых сдвигов из экспериментальных данных по сечению рассеяния представляет собой сложную задачу [163, 164].

Обратная задача квантовой теории рассеяния состоит в реконструкции потенциала из S -матрицы фазы рассеяния. Она была впервые сформулирована Фрэдбергом [165] и Хилераасом [166]. Баргман [167] рассматривал неоднозначность ее решения и нашел класс эквивалентных потенциалов, которые обладают одинаковыми фазами рассеивания дискретными спектрами. Как было показано Левинсоном [168], существование связанных состояний является одной из причин неоднозначности определения потенциала.

Оригинальный подход к обратной задаче был развит Гельфандом и Левитаном [169]. Они решили аналитически задачу восстановления потенциала из фазовых сдвигов для состояний с фиксированным угловым моментом. Этот метод детально рассмотрен в монографиях [170, 171]. Ниже мы рассмотрим общую формулировку на примере частного случая с $l = 0$.

Вместо фазовых сдвигов в методе Гельфанда–Левитана [169] используется так называемая спектральная функция $\rho(E)$. В силу полноты набора волновых функций, отвечающих дискретному и непрерывному спектру радиального уравнения Шрёдингера с потенциалом $V(R)$, следующее соотношение полноты должно иметь место:

$$\int \xi(E, r) \xi(E, r') \frac{d\rho(E)}{dE} dE = \delta(r - r'), \quad (5.120)$$

где $d\rho/dE$ — весовая функция, необходимая для выполнения условия (5.120). Спектральная функция $\rho(E)$ определяется однозначно, если известны нормировочные множители волновых функций связанных состояний и так называемая функция Йоста, которая определяется через фазовые сдвиги и энергии связанных состояний. Полагая, что $\rho(E)$ известно, Гельфанд и Левитан доказали, что искомый потенциал $V(r)$ может быть предствлен в виде:

$$V(r) = 2 \frac{d}{dr} K(r, r') + V_1(r), \quad (5.121)$$

где $V_1(r)$ — произвольный потенциал со спектральной функцией $\rho_1(E)$, а функция $K(r, r')$ является решением интегрального уравнения Фредгольма:

$$K(r, r') = g(r, r') + \int_0^r K(r, x) g(x, r') dx \quad (5.122)$$

с функцией:

$$g(r, r') = \int \xi_1(E, r) \xi_1(E, r') [d\rho_1(E) - d\rho(E)], \quad (5.123)$$

определяемой из известного решения $\xi_1(E, r)$ для радиального уравнения Шрёдингера с потенциалом $V_1(r)$. Полученное решение единственное. Кроме того, для каждого набора фазовых сдвигов δ_1 и энергий основного состояния E_m существует семейство n -параметрических фазово-эквивалентных потенциалов (n — число связанных состояний). Обратная задача рассеяния и сложности, связанные с ней, активно обсуждались в литературе, см. работы [172–174].

Обратная задача для заданного значения энергии и произвольного значения углового момента была изучена Де Альфаро и Редже [170] и Ньютоном [171]. Если волновые функции, отвечающие состояниям с фиксированным значением углового момента и различной энергией, образуют полный набор, то волновые функции состояний с фиксированной энергией и произвольным набором угловых моментов не образуют полного набора. Этот факт не позволяет применить теорему полноты (5.120) для определения спектральной функции и решить обратную задачу. Число статей, посвященных решению обратной задачи для фиксированной энергии очень велико, однако процедуры, предложенные в них, нестабильны уже при малых дисперсиях экспериментальных данных и дают бесконечный набор эквивалентных решений [163, 164].

Следует заметить, что несмотря на тот факт, что обратная задача рассеяния формулируется элегантно математическим образом, ее практическое решение сопровождается большими трудностями. С другой стороны, эта процедура требует полноты использованных экспериментальных данных. Например, метод Гельфанда–Левитана основывается на знании фазовых сдвигов δ_l для энергий всех связанных состояний. Проблема влияния неполноты информации на форму решения остается открытой. С другой стороны, она требует решения весьма сложных интегральных уравнений. И наконец, для того чтобы убрать неопределенности, связанные с получением семейства эквивалентных потенциалов, нужно знать дополнительную информацию о связанных состояниях.

В результате проблемы, указанные выше, на практике решаются для обратной задачи приближенными методами, основанными на полуклассическом приближении.

5.3.2.2 Квазиклассическое приближение. Приближение Фирсова

Хойт [175] был первым, кто решил обратную задачу рассеяния в случае монотонного потенциала. Приближение Хойта основывалось на знании дифференциальных сечений рассеяния $\sigma(\theta)$ при различных значениях энергии E . Однако Фирсов [176] предложил более удобный способ, который требует знания $\sigma(\theta)$ только для одного значения E . Позднее многие другие авторы исследовали проблему восстановления потенциалов с использованием полуклассических и классических подходов. Практика использования этих методов детально обсуждается Баком [163, 164].

Рассмотрим приближение Фирсова. Оно основано на классическом описании ядерного движения, справедливом, если ядерный момент $J \gg \hbar$. Угол рассеяния θ должен быть значительно большим, чем \hbar/J . Эти условия удовлетворяются почти всегда в экспериментах по рассеянию атомов и молекул.

В квазиклассическом приближении теории рассеяния [162] угол рассеяния θ связан интегральным соотношением с центральным потенциалом $V(r)$ и прицельным параметром ρ (определенным на рис. 5.13). В приближении Фирсова

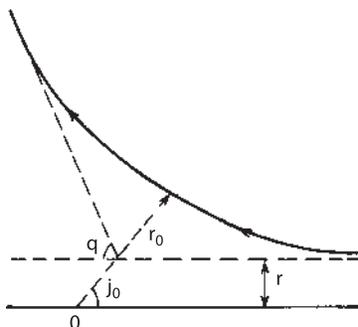


Рис. 5.13. Классическое рассеяние частицы на силовом центре, расположенном в точке O . r – прицельный параметр, q – угол рассеяния, r_0 – наименьшее расстояние между центром и частицей.

это соотношение выбирается как стартовое. Его можно записать в виде:

$$\theta = \pi - 2\rho \int_{r_0}^{\infty} \frac{r^{-1} dr}{\sqrt{\left[1 - \frac{V(r)}{E}\right] r^2 - \rho^2}}, \quad (5.124)$$

где $E = mv_{\infty}^2/2$ и r_0 – наименьшее расстояние, определяемое из условия что подкоренное выражение обращается в нуль, то есть, $\left[1 - V(r_0)/E\right] r_0^2 = \rho^2$. Для удобства введем новую переменную:

$$u = \left[1 - \frac{V(r)}{E}\right] r^2. \quad (5.125)$$

Пределы интегрирования при этом в соответствующем интеграле меняются от ρ^2 до ∞ . Сделав замену в интеграле (5.124), получим:

$$\theta = \pi - 2\rho \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln r}{du'} \frac{du'}{\sqrt{u' - \rho^2}}. \quad (5.126)$$

Если учесть следующее равенство:

$$\rho \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln u'}{du'} \frac{du'}{\sqrt{u' - \rho^2}} = \pi, \quad (5.127)$$

которое достаточно легко доказывается, то уравнение (5.126) можно переписать как:

$$\theta = \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln (u'/r^2)}{du'} \frac{\rho du'}{\sqrt{u' - \rho^2}}. \quad (5.128)$$

Умножая правую и левую части уравнения (5.128) на $d\rho/\sqrt{\rho^2 - u}$ и интегрируя по ρ от \sqrt{u} до ∞ , получим:

$$\int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(r) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} = \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} \int_{\rho^2}^{\infty} \frac{d \ln(u'/r^2)}{du'} \frac{du'}{\sqrt{u' - \rho^2}}. \quad (5.129)$$

Используя теорему Дирихле [177], можно доказать, что двойной интеграл в правой части уравнения (5.129) равен $(\pi/2) \ln(r^2/u)$. Тогда:

$$\ln \frac{r^2}{u} = \frac{2}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}}, \quad (5.130)$$

или

$$r(u) = \sqrt{u} \exp \left[\frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} \right]. \quad (5.131)$$

Для того чтобы получить $r(u)$, затем $u(r)$ и в конце концов $V(r)$, нужно знать экспериментальную зависимость $\theta(\rho)$. В классической теории рассеяния прицельный параметр связан с дифференциальным сечением рассеяния $d\sigma/d\theta$, измеряемым экспериментально, простым соотношением:

$$\rho^2 = \frac{1}{\pi} \int_{\theta}^{\pi} \frac{d\sigma(\theta)}{d\theta} d\theta. \quad (5.132)$$

Соотношение (5.132) замыкает цепочку равенств, которые требуются для восстановления потенциала.

Таким образом, приближение Фирсова предполагает следующий порядок операций при построении потенциала:

- 1) экспериментальная зависимость $\sigma(\theta)$ подставляется в уравнение (5.132), определяется $\rho(\theta)$ и после обращения — $\theta(\rho)$.
- 2) $\theta(\rho)$ подставляется в выражение (5.131) и находится $r(u)$.
Обращая $r(u)$, определим $u(r)$.
- 3) $V(r)$ находится из $u(r)$, с помощью уравнения (5.125).

Фирсов проверил эту процедуру на следующем примере. Он предположил, что экспериментальная зависимость описывается формулой Резерфорда [161, 162]:

$$\sigma(\theta) = \frac{q^2}{16E^2} \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}. \quad (5.133)$$

Хорошо известно, что сечение Резерфорда отвечает рассеянию в кулоновском

поле. Определим рассеивающее поле с помощью процедуры, описанной выше. Подставляя уравнение (5.133) в (5.132), получаем:

$$\rho^2 = \frac{q^2}{8E^2} \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{\sin^4(\theta/2)} = \frac{q^2}{4E^2 t g^2(\theta/2)}$$

или

$$\theta = \pm 2 \arctan \frac{q}{2E\rho}. \quad (5.134)$$

Затем вычислим интеграл, фигурирующий в уравнении (5.131), с функцией (5.134)¹⁾:

$$\frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\theta(\rho) d\rho}{\sqrt{\rho^2 - u}} = \frac{1}{\pi} \int_{\sqrt{u}}^{\infty} \frac{\pm \arctan(q/2E\rho)}{\sqrt{\rho^2 - u}} d\rho = \ln \frac{\sqrt{(q/2E)^2 + u} \pm q/2E}{\sqrt{u}}.$$

Согласно уравнению (5.131),

$$r(u) = \sqrt{(q/2E)^2 + u} \pm q/2E. \quad (5.135)$$

Обращая зависимость $r(u)$ в зависимость $u(r)$ и подставляя этот результат в определение u (5.125), получаем окончательное выражение для точного аналитического потенциала

$$V(r) = \pm \frac{q}{r}. \quad (5.136)$$

Это очень впечатляющая иллюстрация, хотя аналитический результат для построенного потенциала следует в данном случае из возможности подстановки в выражение (5.132) аналитической функции для $\sigma(\theta)$.

Приближение Фирсова было весьма успешно применено Лейном и Эверхартом [178] для построения потенциалов рассеяния атомов и ионов благородных газов. Для того чтобы эта процедура давала единственный результат, функции $\theta(\rho)$ и $u(r)$, а, следовательно, и $V(r)$ должны быть монотонными. В противном случае невозможно однозначно определить обратные функции $\rho(\theta)$ и $r(u)$. Бак [163, 164, 179] модифицировал процедуру Фирсова для класса осциллирующих функций. Потенциал для системы Cs–Hg, реконструированный Баком с соавторами [180], представлен на рис. 5.14. Были использованы экспериментальные данные по сечению рассеяния при пяти различных значениях энергии. На самом деле потенциалы, восстановленные для каждого сечения рассеяния, перекрываются друг с другом. Толщина линии на потенциальной кривой отражает этот факт.

Процедура, описанная выше, позволяет получать изотропный потенциал, то есть зависящий только от расстояния. Бак с соавторами разработали метод [181] восстановления анизотропного потенциала взаимодействия между атомом и двухатомной молекулой, представленного как

¹⁾ Интеграл вычисляется путем дифференцирования по параметру $q/2E$.

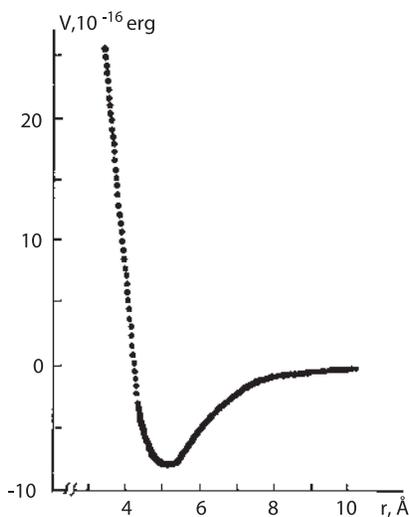
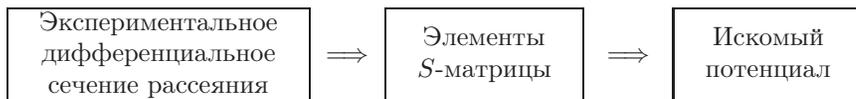


Рис. 5.14. Потенциальная кривая системы Cs–Hg, полученная с помощью модифицированной процедуры Фирсова [180] и использованием экспериментальных сечений для пяти различных значений энергии.

$$V(r, \theta) = V_0(r) + V_2(r) P_2(\cos \theta).$$

Для реконструкции потенциала (или потенциальной поверхности) используются экспериментальные данные для дифференциальных сечений упругого и неупругого рассеяния с учетом вращательных молекулярных состояний. Этот метод пригоден для молекул с большими расстояниями между вращательными уровнями (H_2 , D_2 , HD и в значительной степени к таким молекулам может быть отнесена молекула N_2). Предложенная двухэтапная процедура [181] может быть представлена в следующей форме:



Использование полуклассического приближения и метода экспоненциально-искаженных волн позволяет выразить непосредственно элементы S-матрицы через измеренные сечения рассеяния. Потенциал при этом определяется следующим способом. Изотропная компонента потенциала $V_0(r)$ определяется общим дифференциальным сечением рассеяния, а анизотропный потенциал $V_2(r)$ — отношением неупругого дифференциального сечения рассеяния к упругому. Некоторые допущения (использование экспоненциально-искаженных волн и рассмотрение одного канала неупругого рассеяния) значительно упрощают численную реализацию метода, хотя в то же время ограни-

чивает его применимость. Процедура была проверена на системе Ne–D₂ [181] и дала точность в определении анизотропной компоненты в несколько процентов.

5.3.3 Построение потенциалов из термодинамических данных

Длительное время термодинамические данные традиционно использовались при определении параметров эмпирических потенциалов. Процедура построения потенциалов из термодинамических данных была начата после того, как Гаф с соавторами [182] предложили эффективный метод построения потенциала из данных по вязкости. Их идея заключалась в следующем.

Вязкость может быть определена как

$$\eta \sim \sqrt{kT} \bar{\Omega}^{(2,2)}(T, V(r)) \quad (5.137)$$

где $\bar{\Omega}^{(2,2)}$ — приведенный интеграл столкновений, определяемый как отношение интеграла столкновения $\Omega^{(2,2)}$, вычисленного с реальным потенциалом, к интегралу с потенциалом, полученным для твердых сфер диаметром d [45, 183]. Интеграл $\bar{\Omega}^{(2,2)}$ связан с потенциалом взаимодействия тройным интегрированием. Было показано [182], что если предположить, что при заданной температуре интеграл столкновений равен квадрату эффективного расстояния \bar{r} , то есть

$$\bar{\Omega}^{(2,2)}[T, V(r)] = \bar{r}^2, \quad (5.138)$$

то потенциал как функцию от \bar{r} можно представить в виде:

$$V(\bar{r}) = G(T^*) kT, \quad (5.139)$$

где функция $G(T^*)$ зависит главным образом от одного параметра $T^* = kT/\epsilon$, где ϵ — глубина потенциальной ямы, и весьма слабо зависит от формы потенциала (в тестах, проведенных с разными потенциалами, максимальное отличие составило 10%).

В предположении, что ϵ вычисляется независимо, соотношения (5.137)–(5.139) позволяют использовать следующую итерационную процедуру для получения потенциала. На первом шаге выбирается пробный потенциал $V_0(r)$ и вычисляется функция $G(T^*) = V(\bar{r})/kT$. На основе экспериментально измеренной величины для $\eta(T)$ и соотношения (5.137) вычисляется экспериментальное значение интеграла столкновений $\bar{\Omega}_{\text{exp}}^{(2,2)}$. Подставляя затем набор значений $G_0(T^*)$ и $\bar{\Omega}_{\text{exp}}^{(2,2)}(T)$ при различных T в уравнения (5.138) и (5.139), получают набор значений (V_1, \bar{r}) , которые представляют собой приближение первого порядка $V_1(\bar{r})$ к потенциалу. Каждая экспериментальная точка $\eta(T)$ отвечает одной точке построенного потенциала. На втором шаге с помощью соотношения (5.139) получают $G_1(T^*)$ для $V_1(\bar{r})$ и вычисляют приведенный интеграл столкновений $\bar{\Omega}^{(2,2)}(T, V_1(\bar{r}))$. Новые значения интеграла столкновений

и функции $G_1(T^*)$ позволяют найти следующее приближение для потенциала $V_2(\bar{r})$ с помощью соотношений (5.138) и (5.139). Процедура продолжается до тех пор, пока не сойдется.

Вейленд с соавт. [184] предложили процедуру построения потенциала на основе экспериментальных данных по подвижности ионов. Эта процедура аналогична представленной выше для вязкости. Анализ процедуры обращения при восстановлении модельных потенциалов для многоатомных газов и более детальное рассмотрение реконструкции потенциалов приведены в книге Мейтленда с соавт. [2]¹⁾.

5.4 Методы глобальной оптимизации

5.4.1 Постановка задачи

Для поиска наиболее стабильной конформации многоатомного кластера или макромолекулы, например молекулы белка, необходимо провести глобальную оптимизацию [185, 186], то есть найти наиболее глубокий минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). ППЭ обычно аппроксимируется полуэмпирическими модельными потенциалами, хотя ее также можно рассчитать для каждой конформации, используя эффективные квантово-химические компьютерные программы. Для многоатомных систем ППЭ – многомерная поверхность, обладающая множеством локальных минимумов.

С математической точки зрения проблема сводится к минимизации функции многих переменных, которая имеет множество минимумов [187]. Она не может быть решена поиском всех локальных минимумов, поскольку их число экспоненциально растет с числом атомов N . Для ППЭ 13-атомного кластера, описываемого потенциалом Леннард-Джонса (обозначенного как LJ₁₃), Цай и Джордан [188] насчитали около 10^3 минимумов. Экстраполирование их подхода на случай кластеров большего размера приводит к огромным числам: кластер LJ₅₅ обладает по меньшей мере 10^{12} минимумами [189], а ППЭ кластера LJ₁₄₇ – порядка 10^{60} минимумами или еще большим числом в случае другой функциональной формы [190]. Задачи такого сорта известны в математике как недетерминированные полиномиального типа проблемы полноты. Это *NP-полные* задачи, для которых не существует алгоритмов решения с временными затратами, растущими полиномиально [191]. Задачи оптимизации, связанные с решением проблемы *NP-полноты*, называются *NP-определенными*.

Хорошо известным примером задачи *NP-полноты* является *задача коммивояжера*. Она состоит в следующем. Дан список из N городов и стоимость переезда между двумя любыми городами. Следует найти такой маршрут, по которому коммивояжер посетит каждый город по одному разу и вернется в исходную точку, при этом сведя к минимуму дорожные расходы. Основная

¹⁾ Метод восстановления потенциала из экспериментальных данных по контуру спектральной линии развит в работах [254*-256*]. В последней публикации [256*] обсуждается связь потенциалов, извлекаемых из термодинамических и спектроскопических данных. —Прим. автора к русскому переводу.

проблема в нахождении точного решения данной задачи состоит в том, что определение оптимального пути требует вычислительных ресурсов, растущих экспоненциально с числом N .

Предметом комбинаторной оптимизации является развитие эффективных способов нахождения экстремальных значений функции очень большого числа независимых переменных [192, 193]. Эта функция называется *функцией стоимости* или *целевой функцией*. Она представляет собой количественную меру “качества” некоторой сложной системы и зависит от взаимного расположения всех составляющих элементов системы. В конформационном анализе атомов и молекул роль целевой функции выполняет ППЭ, глобальный минимум которой следует найти. Вилле и Венник [194] доказали, что задача поиска минимума является *NP*-определенной. Они показали, что задача поиска глобального минимума содержит в себе задачу коммивояжера как особый случай. Это означает, что полиномиального по времени алгоритма решения задачи не существует. Таким образом, вместо поиска прямых алгоритмов решения задачи глобальной минимизации необходимо развивать эвристические подходы, дающие решения, близкие к оптимальным за время полиномиального типа.

Имеется две базовые стратегии, применяемые в эвристических подходах [195]: итеративное улучшение и стратегия “разделяй и властвуй”. В первой из них стартуют с некоторой начальной конфигурации системы и переупорядочивают все части системы по очереди до тех пор, пока не будет найдена новая конфигурация, улучшающая целевую функцию. Новая конфигурация становится стартовой и процесс повторяется до тех пор пока целевая функция не перестанет улучшаться. Есть большая вероятность того, что процесс остановится в локальном, а не в глобальном минимуме. Следовательно, необходимо повторить указанную итеративную процедуру несколько раз, стартуя со случайно выбранных начальных конфигураций и сохраняя наилучший результат.

В подходе “разделяй и властвуй” задача разделяется на несколько подзадач умеренного размера и каждая из них решается отдельно. Решения для отдельных подзадач должны затем быть сшиты обратно. Для того чтобы этот метод дал хорошие результаты, задача должна разделяться естественным образом, причем так, чтобы ошибки, сделанные при разделении, не нивелировали преимуществ применения более мощных методов к подзадачам [196].

Методы глобальной оптимизации при поиске наиболее стабильной конформации имеют дело с ППЭ. Можно ожидать, и это и было продемонстрировано в действительности, что имеет место зависимость эффективного пути поиска глобального минимума от особенностей структуры ППЭ исследуемой системы. Успешные эвристические методы минимизации учитывают детальную структуру ППЭ. С другой стороны, большинство таких методов оптимизации явно или неявно используют одну или обе стратегии, описанные выше.

Ниже мы приводим краткое описание основных семейств методов глобальной оптимизации: симулированный отжиг и связанный с ним квантовый отжиг, методы деформации гиперповерхности и генетические алгоритмы.

5.4.2 Симулированный отжиг

Этот метод моделирования основан на связи статистического поведения многоатомной системы в термическом равновесии при конечной температуре с комбинаторной оптимизацией функции многих переменных. Он был развит Киркпатриком с соавторами [195], которые исходили из прямой аналогии с экспериментальным процессом роста кристалла из расплава. В этом физическом процессе материал вначале плавится, а затем температура медленно снижается и система проводит длительное время в окрестности точки замерзания во избежания образования термодинамически метастабильных состояний (на математическом языке это эквивалентно непопаданию в локальные минимумы на ППЭ).

Был использован [195] Монте-Карло алгоритм Метрополиса [197], разработанный на раннем периоде компьютерных вычислений. При этом рассматривался канонический ансамбль из N частиц при постоянной температуре T . Средняя энергия или любая другая интересующая величина определялась, используя больцмановское распределение $\exp(-E/kT)$, а $3N$ -мерные интегралы рассчитывались методом Монте-Карло. На каждом шаге атомы последовательно подвергались малым случайным смещениям и рассчитывались результирующее изменение энергии системы $\Delta E = E_{i+1} - E_i$. Если $\Delta E < 0$, то есть если смещение приводит систему в состояние с более низкой энергией, то конфигурация со смещенным атомом принималась за стартовую для следующего шага. Если $\Delta E > 0$, то данное смещение рассматривалось с вероятностью

$$P(\Delta E) = \exp[-\Delta E/kT], \quad (5.140)$$

используя генератор случайных чисел в интервале от 0 до 1. Если случайное число $\xi_i < P(\Delta E)$, частица смещается в новую позицию. Если $\xi_i > P(\Delta E)$, она возвращается в исходную. Множественным повторением основных шагов можно моделировать термическое движение атомов при постоянной T , позволяющее системе приближаться к распределению Больцмана.

Понятие температуры естественным образом вводится в каноническом ансамбле N атомов, если N велико. В случае N -атомного кластера также можно ввести температуру, однако она будет некоторой эффективной величиной. Как хорошо известно из классической статистической физики, идеальный газ обладает постоянной изохорной удельной теплоемкостью $c_v = 1/2$ на каждую степень свободы [198]. Это так называемый *закон равного распределения*. Энергия идеального газа N атомов равна

$$E = N\epsilon_0 + Nc_v kT, \quad (5.141)$$

где ϵ_0 – энергия атома, а $c_v = 3/2$ – его удельная теплоемкость (атом имеет три поступательные степени свободы). Если атомы находятся в невырожденном состоянии, простым сдвигом энергетической шкалы можно положить $\epsilon_0 = 0$. Тогда уравнение (5.141) превратится в

$$E = \frac{3}{2}NkT, \quad (5.142)$$

а энергия распределена равномерно по $3N$ степеням свободы, $\frac{1}{2}kT$ на одну степень свободы. Эффективную температуру произвольного многоатомного кластера можно определить, если принять закон равнораспределения для внутренней энергии кластера. N -атомный кластер имеет $3N - 6$ ($3N - 5$ для линейной геометрии) внутренних степеней свободы. Следовательно, его средняя энергия может быть представлена как

$$\langle E \rangle = \frac{3N - 6}{2} kT_{eff} \quad (5.143)$$

или

$$kT_{eff} = \frac{2 \langle E \rangle}{3N - 6}. \quad (5.144)$$

Используя алгоритм Метрополиса с эффективной температурой кластера и аналогию с процессом отжига, Киркпатрик с соавторами [195] предложили метод оптимизации, названный *симулированный отжиг* (СО). Он начинается с некоторой высокой эффективной температуры, достаточной для “плавления” оптимизируемой системы. Затем температура снижается в несколько медленных этапов до тех пор, пока система не “замерзает” и никаких изменений более не наблюдается. При каждой температуре симуляция должна продолжаться достаточно долго для того, чтобы система достигла стационарного состояния. Использование “термических флуктуаций” позволяет системе избежать захватов в локальных минимумах.

Одними из первых применили метод СО Бисвас и Хаманн [199]. Они провели симулирование отжига для кластеров кремния с использованием ланжевенковского динамического подхода. СО-процедура легко реализуется в стандартных программах молекулярно-динамического моделирования или моделирования Монте-Карло, см. [200–202]. По этим причинам процедура оптимизации была использована для большого круга систем; см., например, [203, 204].

Как было продемонстрировано, процедура СО эффективна в поиске глобальных минимумов многомерной функции, имеющей большое число минимумов. Несмотря на это, ее эффективность в значительной мере зависит от структуры ППЭ. В случае нескольких глубоких минимумов система при следовании СО-процедуре может оказаться в некотором глубоком локальном, но не глобальном минимуме.

К семейству методов СО можно отнести так называемый *квантовый отжиг* (КО) [205–208]. Этот подход более устойчив, нежели классический СО, к попаданию в локальные минимумы, поскольку использует квантовомеханическое туннелирование и делокализацию. Амара с соавторами [205] представили метод нахождения глобального минимума при помощи приближенного решения уравнения Шрёдингера с мнимым временем. Волновая функция представляется в форме антисимметризованного произведения одночастичных гауссовых волновых пакетов. Эволюционируя во времени, волновые пакеты туннелируют сквозь барьеры, уширяясь и сжимаясь в поиске глобаль-

ного минимума. Классический глобальный минимум затем находят, полагая постоянную Планка \hbar равной нулю.

Метод, развитый в работах [206, 207], не использует волновых функций. Он основан на том, что уравнение Шрёдингера, записанное для мнимого времени, эквивалентно уравнению диффузии с источником. Диффузионный метод Монте-Карло [209] — один из относительно простых способов решения подобных задач.

Ма и Штрауб [210] разработали классический аналог метода КО для решения уравнения Шрёдингера в мнимом времени [205], комбинируя его с моделированием отжига распределения классической плотности. Если классический СО основан на молекулярной динамике одной точечной частицы, то классическая плотность вероятности несет информацию об ансамбле систем. Распределение плотности вероятности находится решением уравнения Лиувилля с использованием алгоритма отжига гауссовой плотности. Сравнение данного подхода, проведенное в [210] с СО, базирующемся на молекулярной динамике кластеров LJ, показало, что вероятность нахождения глобального минимума значительно увеличилась.

Недавно Лиу и Берне [211] предложили новую версию КО, основанную на фейнмановском интеграле по траекториям [212]. Последний позволяет использовать выборку для интеграла по траекториям на основе метода Монте-Карло, что позволяет эффективно проходить через барьеры и избегать локального захвата в минимумах посредством локальной минимизации отдельных срезов мнимого времени. Этот метод, названный [189] *минимизацией квантового пути* (МКП), показал свою высокую эффективность. Он оказался способен найти глобальные минимумы всех LJ-кластеров размером до $N = 100$, кроме $N = 76, 77$ и 98 . Таким образом, метод МКП сравним с лучшими методами глобальной оптимизации, см. разд. 4.3 и 4.4.

5.4.3 Методы деформации гиперповерхности

Это семейство методов оптимизации решает проблему путем подходящего преобразования целевой функции. Общая стратегия такого преобразования была сформулирована Стилинджером и Вебером [213]. В случае некоторой потенциальной поверхности (гиперповерхности) следует найти непрерывную ее деформацию, обладающую следующими двумя свойствами.

1. Неглубокие локальные минимумы существенно уменьшаются по глубине или полностью исчезают.
2. Глобальный минимум непрерывно трансформируется, и в идеальном случае деформированная гиперповерхность обладает единственным минимумом, который может быть переведен обратно в искомым глобальный минимум при непрерывном уменьшении деформации.

Существует множество способов реализации данной стратегии. Ниже мы обсуждаем два достаточно различных подхода.

5.4.3.1 Метод диффузионного уравнения

Идеи, намеченные выше, были независимо развиты Пиела с соавт. [214] в работающий на практике метод. Они предложили алгоритм, базирующийся на такой деформации исходной гиперповерхности, при которой неглубокие минимумы постепенно исчезают и в конце концов, процесс заканчивается тем, что остается единственная потенциальная яма. В большинстве случаев этот единственный минимум возникает из исходного глобального минимума.

Для простоты рассмотрим сначала одномерную задачу с функцией $f(x)$. Преобразование, дестабилизирующее любую потенциальную яму $f(x)$ за счет уменьшения ее глубины, может быть определено следующим образом:

$$f^{[1]}(x) = f(x) + \beta f''(x), \quad \beta > 0 \quad (5.145)$$

где $f''(x)$ обозначает $d^2f(x)/dx^2$. Значения точек перегиба не подвергаются никаким изменениям, поскольку они отвечают $f'' = 0$, в то время как области кривой, где функция выпукла или вогнута, опускается либо поднимаются соответственно. Минимумы становятся более пологими, поскольку они отвечают $f'' > 0$.

Авторы [214] иллюстрировали свой метод следующим численным примером

$$f(x) = x^4 + 2x^3 + 0,9x^2. \quad (5.146)$$

Рассмотрим детально результат действия преобразования (5.145) на функцию (5.146). Экстремумы функции (5.146) легко находятся как корни уравнения

$$f'(x) = x(4x^2 + 6x + 1,8) = 0$$

Оно имеет три корня: $x_1 = 0$, $x_2 = -0,415$ и $x_3 = -1,085$. Вторая производная в этих точках равна

$$f''(x_1) = 1,8 > 0, \quad f''(x_2) = -1,11 < 0 \quad \text{и} \quad f''(x_3) = 1,11 > 0. \quad (5.147)$$

Следовательно, в точках x_1 и x_3 функция $f(x)$ имеет минимумы, а в x_2 — максимум со следующими значениями:

$$f(x_1) = 0, \quad f(x_2) = 0,042 \quad \text{и} \quad f(x_3) = -0,109. \quad (5.148)$$

Глубина потенциальной ямы может быть определена как разность между значениями соседних низших максимумов и минимумов. Таким образом, глубина менее глубокого минимума при $x_1 = 0$ равна 0,042.

Согласно уравнениям (5.147) и (5.148), преобразованная функция в точках x_1 и x_2 равна

$$f^{[1]}(x_1) = 1,8\beta \quad \text{и} \quad f^{[1]}(x_2) = 0,042 - 1,114\beta,$$

а глубина минимума $f^{[1]}(x)$ в точке $x_1 = 0$

$$\Delta f^{[1]} = f^{[1]}(x_2) - f^{[1]}(x_1) = 0,042 - 2,914\beta.$$

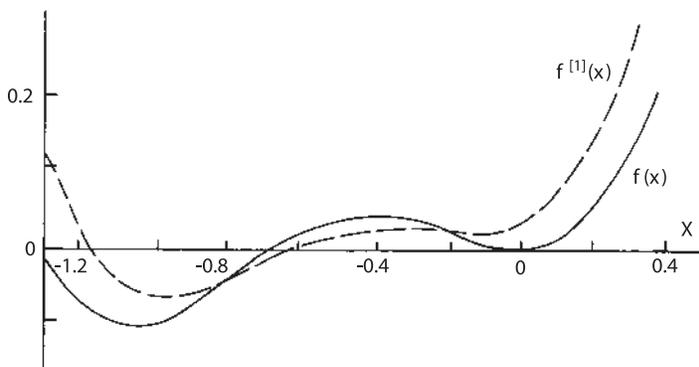


Рис. 5.15. Преобразование (5.145) функции (5.146) [214]. Для $\beta = 0,02$ преобразованная функция $f^{[1]}(x)$ имеет только один минимум.

$\Delta f^{[1]} = 0$ при $\beta = 0,014$. Следовательно, если положение экстремумов потенциальной кривой $f^{[1]}(x)$ и $f(x)$ заметно не изменится, можно ожидать, что при $\beta > 0,014$, например $\beta = 0,02$, второй неглубокий минимум исчезнет. Как следует из рис. 5.15, это действительно так.

Преобразование (5.145) может быть повторено для новой кривой и на N -ой итерации получим:

$$f^{[N]}(x) = \left(1 + \beta \frac{d^2}{dx^2}\right)^N f(x), \quad \beta > 0. \quad (5.149)$$

Процедура наиболее эффективна, если β мало, а N велико. Принимая $\beta = t/N$, где $t > 0$ – параметр, уравнение (5.149) можно преобразовать к виду:

$$F(x, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{t}{N} \frac{d^2}{dx^2}\right)^N f(x) = \exp \left[t \frac{d^2}{dx^2} \right] f(x), \quad (5.150)$$

где действие оператора \exp обычным образом определяется рядом Тейлора:

$$\exp T = 1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots \quad (5.151)$$

Как показано в [214] при почленной проверке разложения Тейлора правой части (5.150), его сумма (если ряд сходится) есть решение уравнения диффузии или теплопроводности

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{\partial F}{\partial t} \quad (5.152)$$

с начальным условием $F(x, 0) = f(x)$. Это является причиной того, что метод назван [214] *методом уравнения диффузии (УД)*. Для n -мерной задачи вторая производная должна быть заменена n -мерным оператором Лапласа

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}, \quad (5.153)$$

а уравнение диффузии примет вид:

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial t}. \quad (5.154)$$

Процедура УД была применена к различным математическим функциям [214, 215], а также кластерам LJ_N [216]. В последнем случае потенциал Леннарда-Джонса был аппроксимирован суммой гауссовых функций. Глобальный минимум был найден для всех изученных кластеров вплоть до $N = 55$. Для LJ_{55} глобальный минимум отвечает икосаэдру Маккея [217], см. табл. П2.3.

В некоторых особых случаях глобальный минимум может быть не найден. Как отмечается авторами [214], это может произойти, если глобальный минимум принадлежит узкой потенциальной яме большой глубины. Такая узкая яма может исчезнуть раньше, чем более широкая, но исходно менее глубокая яма. Сглаженная поверхность должна быть отображена обратно к исходной поверхности [218], что может представлять свою проблему. В [219] показано, что некоторые процедуры сглаживания могут изменять глобальный минимум. Следовательно, необходимо сочетать сглаживание с эффективной процедурой локального поиска и применять ее при отображении минимумов с деформированной на исходную поверхность. Для повышения эффективности в обратном отображении следует отслеживать более чем один минимум сглаженной поверхности [219, 220].

Обсуждение подходов методов диффузионных уравнений и их модификаций см. в [220–222]. Методы глобальной минимизации типа квантового отжига [205, 206, 210], обсуждавшиеся в конце предыдущего раздела, также могут быть отнесены к семейству методов УД.

5.4.3.2 Алгоритм прыжков по бассейнам

Прежде чем рассмотреть этот подход, следует описать полезное отображение непрерывного конфигурационного пространства на дискретное множество его локальных минимумов и дать ряд определений [223, 224].

Потенциальная энергия системы, состоящей из N атомов, $V(\mathbf{r})$, представляется как гиперповерхность в $(3N - 6)$ -мерном конфигурационном пространстве \mathcal{R}^{3N-6} ($3N - 5$ для линейной геометрии), где учтены только внутренние степени свободы, а \mathbf{r} обозначает множество $3N$ координат атомов. Потенциальная гиперповерхность обладает большим числом локальных минимумов, которые могут быть описаны как дискретное множество, нумеруются индексом α . Отображение из непрерывного \mathcal{R}^{3N-6} пространства на дискретное множество минимумов $\{\alpha\}$

$$V(\mathbf{r}) \implies \tilde{V}[\{\alpha\}] \quad (5.155)$$

определяется прямой минимизацией из любой точки \mathbf{r} вдоль пути наискорейшего спуска в ближайший минимум α . Пусть $R(\alpha) \subset \mathcal{R}^{3N-6}$ обозначает

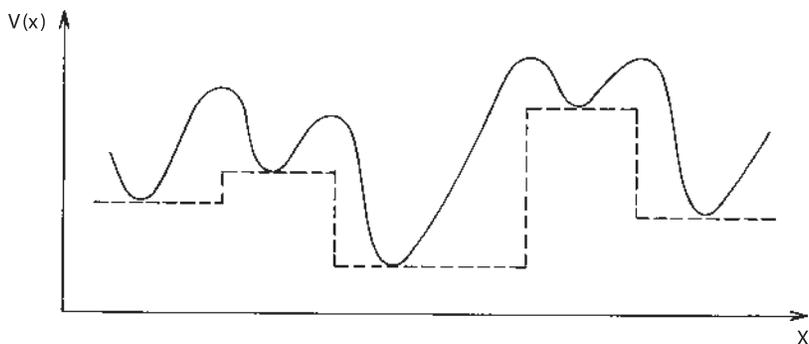


Рис. 5.16. Схематическая иллюстрация отображения одномерной поверхности $V(x)$ на систему бассейнов притяжения. Сплошная линия отвечает исходной поверхности, пунктирная — преобразованной по уравнению (5.155).

множество конфигураций, которые отображаются на локальный минимум α . $R(\alpha)$ — связное множество, поскольку все $\mathbf{r} \in R(\alpha)$ связаны путем, проходящим через α , а разные $R(\alpha)$ не пересекаются. $R(\alpha)$ -разбиение \mathcal{R}^{3N-6} пространства естественным образом делит его на так называемые *области (бассейны) притяжения* вокруг каждого локального минимума α . Все точки заданного бассейна соответствуют постоянной энергии, равной энергии минимума α .

В результате применения отображения (5.155) исходная гиперповерхность оказывается отображенной на множество плато, одного для каждого из бассейнов, см. рис. 5.16. Вместе с областями переходных состояний отображение (5.155) убирает барьеры между минимумами; с другой стороны, энергии локальных минимумов и глобального минимума остаются неизменными. Потенциальная энергия изменяется дискретными шагами, когда геометрия изменяется от одного бассейна к другому. Группы минимумов, разделенных низкими барьерами (например, барьерами, меньшими kT), удобно объединить в *супербассейны*. Очень часто энергетический ландшафт гиперповерхности неровный с множеством глубоких долин отвечающих локальным минимумам. Иногда эти долины собираются в воронку, направленную к глубокому минимуму. Термин *воронка* сейчас принят для описания такой особенности потенциальной гиперповерхности [225, 226].

В алгоритме *прыжков по бассейнам* (ПБ) [187, 190, 220] преобразование к притягивающим бассейнам (5.155) объединено с алгоритмом поиска методом Монте-Карло при постоянной температуре. Процедура начинается с данного бассейна и после случайного смещения вычисляется разность энергий между старой и новой конфигурацией

$$\Delta V = V_{old} - V_{new}. \quad (5.156)$$

Шаг принимается, если $\Delta V > 0$, то есть энергия нового минимума меньше исходной. Если $\Delta V < 0$, то шаг принимается, если

$$\exp[\Delta V/kT] > \xi_i \quad (5.157)$$

где ξ – случайное число из интервала $[0, 1]$. Читатель может увидеть здесь стандартный Монте-Карло алгоритм Метрополиса, обсуждаемый в разд. 4.2. Единственное различие состоит в том, что ΔE в (5.140) имеет знак, противоположный ΔV (5.156), поскольку

$$\Delta E = E_{new} - E_{old} \quad (5.158)$$

Перевод потенциальной гиперповерхности в множество притягивающих бассейнов значительно уменьшает среднее время переходов между бассейнами [220]. На исходной гиперповерхности большая часть классических траекторий, которые подходят к барьеру, разделяющему два минимума, отражается назад из-за большой потенциальной энергии; проникновение совершается только вдоль долин переходных состояний. Напротив, на преобразованной гиперповерхности система может перескочить между бассейнами в любой точке границы бассейна.

Метод ПБ был успешно применен к оптимизации большого количества систем. В применении к LJ_N-кластерам [190] были найдены все низшие известные минимумы, вплоть до $N = 110$, включая некоторые сложные случаи для $N = 38, 69, 98, 103$ и 107 ; другие приложения см. в [227–231]. Для кластеров свинца Pb_N с межатомным потенциалом, аппроксимированным многочастичным клеевым потенциалом (см. разд. 1.12.1), глобальные минимумы были найдены для всех кластеров вплоть до $N = 160$ [231]. Данные по глобальным минимумам, найденным методом ПБ для различных систем, представлены на веб-сайте [232].

5.4.4 Генетический алгоритм

Генетический алгоритм (ГА) основан на идеях эволюционной теории Дарвина. Потенциальные решения проблемы рассматриваются как особи, конкурирующие за возможность воспроизведения себе подобных. ГА-подход был впервые предложен в 1962 г. Холландом [233, 234] для изучения приспособляемости искусственных систем. Публикация учебников по этому алгоритму Голдбергом [235] и Коза [236] стимулировало широкое применение генетических подходов в различных научных и технических задачах. Популярное введение в генетический алгоритм и его приложения дано в [237–241].

В типичном приложении алгоритма точки в пространстве поиска (например, некоторые наборы значений независимых переменных) закодированы как строки фиксированной длины в двоичном коде, что является прямым аналогом *хромосом* в биологии. Вначале случайным образом выбирается некоторое количество точек в пространстве поиска, которые представляют собой исходную популяцию. Затем каждая точка проверяется на ее приемлимость в качестве

решения, называемую *пригодностью*. Если проблема заключается в нахождении наилучшей аппроксимации экспериментальных данных, пригодностью будет функция полной разности между аппроксимирующими точками и экспериментальными данными. Если задача состоит в поиске минимумов некоторой функции на заданном интервале, то пригодность строки определяется как значение функции в точке, соответствующей данной строке. Чем меньше это значение, тем лучше пригодность.

После того как все строки исходной популяции ранжированы по значению их пригодности, отбирается лучшая фракция для дальнейшего размножения и получения нового поколения (потомства). Это осуществляется в три этапа или, на математическом языке, в результате применения трех генетических операторов: *подлинной репродукции*, *скрещивания* (также называемого *рекомбинацией*) и *мутации*.

Подлинная репродукция применяется к строкам с наивысшим значением пригодности, которые напрямую, без изменений попадают в следующее поколение. Таким образом, репродукция приводит к концентрации поиска в областях пространства поиска, вероятно имеющих самое высокое среднее значение пригодности.

Скрещивание — это процесс, в котором некоторые или все выбранные строки (включая строки, подвергаемые подлинной репродукции) группируются в пары для последующего разведения. Затем выбирается случайное положение, в котором строка каждого из партнеров разрезается и одна из частей обменивается с соответствующей частью партнера. Скрещивание — фундаментальная операция метода ГА. Оно имитирует размножение реальных организмов, когда хромосомы скрещиваются и обмениваются частями своего генетического кода за перекрестной точкой.

Точечная мутация — это процесс, когда изменяется значение случайно выбранного бита случайно выбранной строки. Скорость возникновения мутаций мала, во избежание потерь “хороших” строк, возникших в результате эволюции. Мутация сама по себе не способствует поиску, однако она позволяет избежать развития популяции, неспособной к дальнейшей эволюции.

Строки второго поколения вновь ранжируются по значению пригодности и действие генетических операторов, описанных выше, повторяется для отобранной лучшей части. Весь процесс повторяется до тех пор, пока следующее поколение не будет лишь в малом отличаться от предыдущего. В некоторых версиях ГА поиск проводится параллельно для нескольких независимых популяций и время от времени популяции обмениваются экземплярами случайным образом.

Примечательной особенностью ГА является фокусирование его внимания на наиболее обещающей части пространства поиска. ГА предпочитает наилучшие строки в качестве родителей, так что именно они оставляют больше потомства в следующем поколении. Другим преимуществом ГА является использование генетических операторов, благодаря которым система не столь легко «застревает» в некотором локальном минимуме. Все эти особенности

способствуют хорошей эффективности подходов с использованием ГА в поиске глобальных минимумов

Пример

Рассмотрим в качестве иллюстрации применения генетических операторов одномерную ППЭ линейной четырехатомной молекулы. Положение каждого атома определяется его координатой x_i , и точка в пространстве поиска определяется последовательностью координат $\{x_1, x_2, x_3, x_4\}$.

Допустим, что ППЭ определяется некоторым парным приближением, использующим модельный потенциал $U_{ij}(|x_i - x_j|)$. Энергия взаимодействия системы зависит от четырех координат и представляется как

$$U(x_1, x_2, x_3, x_4) = \sum_{i < j} U_{ij}(|x_i - x_j|). \quad (5.159)$$

Эта функция определяет пригодность точек в пространстве поиска. Для проблемы поиска глобального минимума очевидно, что чем меньше величина $U(x_1, x_2, x_3, x_4)$ в некоторой точке, тем выше пригодность.

Необходимо ограничить пространство поиска. Мы будем рассматривать координаты атомов в интервале

$$0 \leq x_i \leq 15,0 \text{ \AA}.$$

Если использовать только целые числа, двоичный код для каждой координаты потребует не более четырех битов.

Пусть подгоняемые точки, выбранные из случайной выборки исходных точек, соответствуют следующим множествам:

$$\{x_1, x_2, x_3, x_4\} : \{1, 3, 5, 7\}, \{2, 3, 5, 6\}, \{1, 2, 5, 8\} \text{ и } \{1, 3, 4, 6\}.$$

В двоичном коде их можно представить как¹⁾

1.	0001	0011	0101	0111	(5.160)
2.	0010	0011	0101	0110	
3.	0001	0010	0101	1000	
4.	0001	0011	0100	0110	

¹⁾ Примечание для читателя, незнакомого с двоичным исчислением: если десятичное исчисление использует 10 цифр: 0, 1, 2, ..., 9, а положение цифры отвечает степени 10, то в двоичном исчислении всего две цифры: 0 и 1, а позиция цифры соответствует степени 2. Имеется следующее соответствие:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	10	11	100	101	110	111	1000	1001	1010

Эти четыре строки участвуют в размножении, порождая второе поколение. Примем следующее распределение: строки 1 и 2, имеющие наивысшее значение пригодности, допускаются к воспроизведению без изменений (подлинная репродукция). Три пары, а именно: 1–2, 1–3 и 2–4 участвуют в скрещивании. Для пары 1–2 разрез осуществляется между позициями третьего и четвертого битов. Продуктами этой рекомбинации являются:

родители		дети
⋮		
⋮		
⋮	→	
⋮		
⋮		
⋮		

000	: 1	0011	0101	0111
-----	-----	------	------	------

0000	0011	0101	0110
------	------	------	------

001	: 0	0011	0101	0110
-----	-----	------	------	------

0011	0011	0101	0111
------	------	------	------

(5.161)

Пары 1–3 и 2–4 разрезаются между позициями восьмого и девятого битов и порождают потомков при обмене частями, аналогично (5.161).

Пусть один из потомков разведения (5.161) претерпевает точечную мутацию в позиции 13-го бита:

$$\widehat{M}(13) \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0000 & 0011 & 0101 & 0110 \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline 0000 & 0011 & 0101 & 1110 \\ \hline \end{array} \quad (5.162)$$

где $\widehat{M}(13)$ обозначает оператор мутирования.

Таким образом, во втором поколении оказалось 9 строк: две первых из поколения (5.160), шесть потомков, возникших от скрещивания трех выбранных пар и одна мутировавшая строка (5.162).

1.	0001 0011 0101 0111	2.	0010 0011 0101 0110
3.	0000 0011 0101 0110	4.	0011 0011 0101 0111
5.	0001 0011 0101 1000	6.	0001 0010 0101 0111
7.	0010 0011 0100 0110	8.	0001 0011 0101 0110
9.	0000 0011 0101 1110		

(5.163)

Теперь эти строки ранжируются по значениям пригодности. Процедура ГА сохраняет генетический набор популяции, равно как и ее объем, так что следует взять четыре лучшие строки популяции (5.163) для образования второго

поколения, далее — третьего и т. д., до тех пор, пока в новых поколениях пригодность не перестанет заметно изменяться. В реальных компьютерных алгоритмах число генетических операций выбирается таким образом, чтобы общий объем популяции в каждом следующем поколении оставался постоянным.

Первое применение ГА подхода к оптимизации структур кластеров было представлено Хадсоном с соавторами [242] и независимо Хартке [243], а также Ксиао и Вильямсом [244]. После этих работ было предложено множество различных модификаций, улучшающих эффективность применения ГА к оптимизации структур кластеров [245–252].

Важное усовершенствование было сделано Дивином и Хо [245, 246], которые предложили действовать генетическими операторами не на представление точек ППЭ кластера в виде строк, а непосредственно напрямую на конфигурационное пространство кластера. Каждый дочерний кластер релаксирует к своему ближайшему локальному минимуму методом сопряженных градиентов прежде чем определяется его пригодность. Этот подход иногда обозначают символом *ДХ-ГА*. Отметим, что похожая идея была использована в алгоритме прыжков по бассейнам [190], см. разд. 5.4.3.2, где вместо подхода ГА применялась процедура Монте-Карло.

Метод *ДХ-ГА* был далее модифицирован Вулфом и Лэндманом [249] в нескольких направлениях. Эти модификации позволили в работе [249] найти все глобальные минимумы кластеров LJ_N до $N = 100$. Дальнейшее развитие подхода *ДХ-ГА* было сделано Хартке и названо им *фенотипным алгоритмом*, который детально описан в [251].

Как отмечено Микаэляном [250], для крупных кластеров и молекул межатомный потенциал часто является короткодействующим в масштабе всей системы, и вклад в энергию связи от взаимодействия между ближайшими соседями значительно больше, чем вклад взаимодействия между удаленными атомами. Это означает, что в первом приближении глобальная проблема может быть сведена к линейной комбинации различных локальных проблем меньшего числа переменных. Следуя этим идеям, Микаэлян [250] предложил *симбиотический алгоритм*, в котором кластер изучается по частям, и эволюция перекрывающихся ячеек внутри кластера рассматривается раздельно. Помимо уменьшения сложности ППЭ, этот подход оптимально использует операцию скрещивания, ограничивая ее действие локальным участком, только в пределах каждой ячейки. Симбиотический алгоритм был реализован в работе [115] для изучения больших кластеров благородных металлов, вплоть до $N = 75$, связанных многочастичным потенциалом Гупта (см разд. 5.1.12.1, уравнение (5.75)).

В предшествующем тексте мы обсуждали применение различных генетических подходов в изучению атомных кластеров. В случае молекулярных кластеров число независимых переменных увеличивается, поскольку возникают дополнительные ориентационные степени свободы. Задача становится намного более сложной, что приводит к значительному росту времени глобальной оптимизации молекулярного кластера в сравнении с атомным того же разме-

ра. Согласно оценкам Хартке [79], время счета, необходимое для глобальной оптимизации кластера воды с 20 молекулами, взаимодействующими согласно относительно простому модельному потенциалу TIP4P (см. разд. 5.1.7) примерно равно времени, необходимому для оптимизации кластера LJ_N с $N = 250$.

Хартке [61] расширил свой фенотипный алгоритм, предназначенный для глобальной оптимизации атомных кластеров, на более трудный случай молекулярных кластеров. Для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$, связанных потенциалом TIP4P, были найдены все глобальные минимумы вплоть до $N=21$. Однако для $N > 20$ последовательные подходы становятся очень сложными и затратными по времени. Далее Хартке [79] представил параллельную реализацию своего алгоритма. В результате были найдены все глобальные минимумы кластеров воды в диапазоне от 2 до 30 с использованием более достоверного и сложного потенциала TTM2-F (см. разд. 5.1.7).

В работе Лея с соавт. [253], как ГА, так АПБ [190] подходы были применены к поиску глобальных минимумов энергии кластеров Na, K, Rb, Cs и Pb, связанных потенциалом Гупта в диапазоне N от 3 до 56. Для всех кластеров глобальные минимумы, найденные в рамках обоих подходов, находятся в очень хорошем согласии друг с другом. Поиск глобальных минимумов TIP4P-связанных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ ($N = 2-20$) выявил полное согласие АПБ [60] подхода с фенотипной версией ГА [61]. Это показывает сопоставимые возможности обоих подходов. Однако для очень больших систем фенотипная версия ГА [251] выглядит предпочтительнее. Используя кластеры $(\text{LJ})_N$ как модельные, Хартке [251] нашел все глобальные минимумы всех рассмотренных кластеров до $N = 150$. Масштабирование времени вычислений с размером кластера было оценено как кубическое, что делает этот метод перспективным для использования применительно к большим кластерам.

Литература

1. I.M. Torrens, *Interatomic Potentials*, Academic Press, New York, 1972.
2. G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith, and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
3. R.O. Watts and I.G. McGee, *Liquid State Chemical Physics*, Wiley & Sons, New York, 1976.
4. J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **106**, 463 (1924).
5. E.A. Mason and H.W. Schamp, *Ann. Phys. (USA)* **4**, 233 (1958).
6. M. Klein and H.J.M. Hanley, *J. Chem. Phys.* **53**, 4722 (1970).
7. G.C. Maitland and E.B. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **22**, 443 (1973).
8. R.A. Aziz and W. Tokay, *Mol. Phys.* **30**, 857 (1975).
9. H.J.M. Hanley and M. Klein, *J. Phys. Chem.* **76**, 1743 (1972).
10. V.P.S. Nain, R.A. Aziz, P.C. Jain, and S.C. Saxena, *J. Chem. Phys.* **65**, 3242 (1976).
11. T. Kihara, *Adv. Chem. Phys.* **5**, 147 (1964).
12. K. Kobashi and T. Kihara, *J. Chem. Phys.* **72**, 378 (1980).
13. P. Sinanoğlu, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 283 (1967).
14. R.A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **168**, 264 (1938).

15. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*. – М.: Наука, 1982.
16. A.J. Pertsin, and A.I. Kitaigorodsky, *The Atom-Atom Potential Method. Applications to Organic Molecular Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
17. O. Schnepf, *Adv. Atom. Molec. Phys.* **5**, 155 (1969).
18. R.A. Buckingham, *J. Plan. Space Sci.* **3**, 205 (1961).
19. R. Alrichs, R. Penco, and G. Scoles, *Chem. Phys.* **19**, 119 (1977).
20. K.M. Smith, A.M. Rulis, G. Scoles, R.A. Aziz, and V. Nain, *J. Chem. Phys.* **67**, 152 (1977).
21. K. Ng, W.J. Meath, and A.R. Allnatt, *Chem. Phys.* **32**, 175 (1978); *Mol. Phys.* **37**, 237 (1979).
22. S. Karr and D.D. Konowalow, *Nuovo Cimento* **34**, 205 (1964).
23. J.A. Barker and A. Pompe, *Australian J. Chem.* **21**, 1683 (1968).
24. J.A. Barker, R.O. Watts, J.K. Lee, T.P. Schafer, and Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3081 (1974).
25. P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
26. R. Rydberg, *Zs. f. Phys.* **73**, 376 (1932).
27. O. Sinanoğlu and K.S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **31**, 960 (1959).
28. G. Pöschl and E. Teller, *Zs. f. Phys.* **83**, 143 (1933).
29. M. Davies, *J. Chem. Phys.* **17**, 374 (1949).
30. Y.P. Varshni, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 664 (1957).
31. D. Steele, E.R. Lippincott, and J.T. Vanderslice, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 239 (1962).
32. H.M. Hulburt and J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **9**, 61 (1941).
33. E.R. Lippincott, *J. Chem. Phys.* **21**, 2070 (1953).
34. E.R. Lippincott and D. Steele, *J. Chem. Phys.* **35**, 2065 (1961).
35. A. Kratzer, *Zs. f. Phys.* **3**, 289 (1920).
36. S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, 1971, Vol.1, p.173.
37. S. Rashev and D.C. Moule, *Chem. Phys.* **295**, 109 (2003).
38. E. Fues, *Ann. d. Phys. (Leipzig)* **80**, 367 (1929).
39. J.L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).
40. G. Simons, R.G. Parr, and J.M. Finlan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3229 (1973).
41. A.J. Thakkar, *J. Chem. Phys.* **62**, 1693 (1975).
42. J.N. Goble and J.S. Winn, *J. Chem. Phys.* **70**, 2058 (1979); *Chem. Phys. Lett.* **77**, 168 (1981).
43. E.S. Kryachko and T. Koga, *Adv. Quant. Chem.* **17**, 97 (1985).
44. W.N. Keesom, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, Suppl. **246**, Section 6 (1912).
45. J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, and R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley & Sons, New York, 1954.
46. W.N. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **9**, 398 (1941).
47. R.J. Le Roy and J. van Kranendonk, *J. Chem. Phys.* **61**, 4750 (1974).
48. A.M. Duncker and R.G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **68**, 700 (1978).
49. K.R. Foster and J.H. Rugheimer, *J. Chem. Phys.* **56**, 2632 (1972).
50. R.T. Pack, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 197 (1978).
51. A. van der Avoird, P.E.S. Wormer, and R. Moszynski, *Chem. Rev.* **94**, 1931 (1994).
52. J.S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 120 (1951).
53. A. Ben-Naim and F.H. Stillinger, in *Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solutions*, ed. R.A. Horne, Interscience, New York, 1972.

54. F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **57**, 1780 (1972).
55. A. Rahman and F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **57**, 1281 (1972).
56. R.O. Watts, *Mol. Phys.* **28**, 1069 (1974).
57. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey and M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
58. W.L. Jorgensen, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 335 (1981).
59. W.L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **77**, 4156 (1982).
60. D.J. Wales and M.P. Huges, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 65 (1998).
61. B. Hartke, *Z. Phys. Chem.* **214**, 1251 (2000).
62. F.H. Stillinger and C.W. David, *J. Chem. Phys.* **69**, 1473 (1978).
63. F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **71**, 1647 (1979).
64. P. Ahlström, A. Walcuist, S. Engström, and B. Jönsson, *Mol. Phys.* **68**, 563 (1989).
65. U. Niesar, G. Corongiu, M.-J. Huang, M. Dupuis, and E. Clementi, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **23**, 421 (1989).
66. U. Niesar, G. Corongiu, E. Clementi, G.R. Kneller, and D.K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.* **94**, 7949 (1990).
67. G. Corongiu, *Int. J. Quant. Chem.* **42**, 1209 (1992).
68. D.N. Bernardo, Y. Ding, K. Krogh-Jespersen, and R.M. Levy, *J. Phys. Chem.* **98**, 4180 (1994).
69. P.G. Kusalik, F. Liden, and I.M. Svishchev, *J. Chem. Phys.* **103**, 10169 (1995).
70. I.M. Svishchev, P.G. Kusalik, J. Wang, and R.J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **105**, 4742 (1996).
71. O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 1351 (1976).
72. F. Sciortino and G. Corongiu, *J. Chem. Phys.* **98**, 5694 (1993).
73. C.J. Burnham and S.S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **116**, 5115 (2002).
74. B.T. Thole, *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).
75. H. Patridge and D.W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **106**, 4618 (1997).
76. W.F. Kuhn and M.S. Lehman, *Water Sci. Rev.* **2**, 1 (1986).
77. P.W. Deutsch, B.N. Hale, R.C. Ward, and D.A. Reago, Jr., *J. Chem. Phys.* **78**, 5103 (1983).
78. J.G.C.M. van Duijnvelde-van de Rijdt, W.T.M. Mooij, and F.B. van Duijnvelde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1169 (2003).
79. B. Hartke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 275 (2003).
80. N. Bohr, *Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.-Fys. Medd.* **18**, 144 (1948).
81. J.A. Brinkman, *J. Appl. Phys.* **25**, 961 (1954).
82. O.B. Firsov, *Doklady Acad. Sci. USSR* **91**, 515 (1953); *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33**, 696 (1957).
83. A. Sommerfeld, *Zs. f. Phys.* **78**, 283 (1932).
84. N.H. March, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **46**, 356 (1950).
85. K. Umeda, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 290 (1954).
86. G. Moliere, *Zs. Naturforsch.* **2a**, 133 (1947).
87. M. Born and J.E. Mayer, *Zs. f. Phys.* **75**, 1 (1932).
88. H.B. Huntington, *Solid State Phys.* **7**, 213 (1958).
89. S.F. Boys and I. Shavitt, *Proc. Roy. Soc. (London)* A **254**, 499 (1960).
90. R.J. Munn, *J. Chem. Phys.* **40**, 1439 (1969).
91. C. Erginsoy, G.H. Vineyard, and A. Englert, *Phys. Rev.* **133A**, 595 (1964).
92. P.E. Siska, J.H. Parson, T.P. Schafer, and Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* **55**, 5762 (1971).
93. C.H. Chen., P.E. Siska, and Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* **59**, 601 (1973).

94. J.H. Ahlberg, E.N. Nilson, and J.L. Walsh, *The Theory of Splines and Their Applications*, Academic Press, New York, 1967.
95. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
96. R.T. Pack, J.J. Valentini, C.H. Becker, R.J. Buss, and Y.T. Lee, *J. Chem. Phys.* **77**, 5475 (1982).
97. F. Ercolessi, E. Tosatti, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 719 (1986).
98. F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti, *Philos. Mag. A* **58**, 213 (1988).
99. M.J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. B* **22**, 1564 (1980).
100. J.K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **26**, 2875 (1982).
101. M.S. Daw and M.J. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983); *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
102. K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, and M.J. Puska, *Phys. Rev. B* **35**, 7423 (1987).
103. J. Vail, R. Pandey, and A.B. Kuntz, *Rev. Solid State Sci.* **5**, 181 (1991).
104. I.G. Kaplan, J. Soullard, J. Hernández-Cobos, and R. Pandey, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1049 (1999).
105. M.J. Baskes, J.S. Nelson, and A.F. Wright, *Phys. Rev. B* **40**, 6085 (1989).
106. M.J. Baskes, *Phys. Rev. B* **46**, 2727 (1992).
107. M.J. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2666 (1987).
108. M.I. Baskes and R.A. Johnson, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2**, 147 (1994).
109. M. I. Baskes, *Mater. Sci. Eng. A* **261**, 165 (1999).
110. M.W. Finnis and J.E. Sinclair, *Philos. Mag. A* **50**, 45 (1984).
111. J. Friedel, in *The Physics of Metals*, ed. J. Ziman, Cambridge University Press, Cambridge, 1969, Chapter 8.
112. R. Gupta, *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981).
113. F. Ducastelle, *J. Phys. (Paris)* **31**, 1055 (1970).
114. A. Posada-Amarillas and I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **53**, 8363 (1996).
115. K. Michaelian, N. Rendón, and I.L. Garzón, *Phys. Rev. B* **60**, 2000 (1999).
116. I.J. Robertson, V. Heine, and M.C. Payne, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1944 (1993).
117. F. Ercolessi and J.B. Adams, *Europhys. Lett.* **26**, 583 (1994).
118. X-Y. Liu, J.B. Adams, F. Ercolessi, and J.A. Moriarty, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **4**, 293 (1994).
119. X-Y. Liu and J.B. Adams, *Acta Mater.* **46**, 3467 (1998).
120. X-Y. Liu, W. Xu, S.M. Foiles, and J.B. Adams, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1578 (1998).
121. T.J. Lenosky, B. Sadigh, E. Alonso, V.V. Bulatov, T. Diaz de la Rubia, J. Kim, A.F. Voter, and J.D. Kress, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **8**, 825 (2000).
122. F.H. Stillinger and T.A. Weber, *Phys. Rev. A* **31**, 5262 (1985).
123. R. Biswas and D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2001 (1985); *Phys. Rev. B* **36**, 6434 (1987).
124. A.E. Carlsson, *Solid State Phys.* **43**, 1 (1990).
125. J.N. Murrell and R.E. Mottram, *Mol. Phys.* **69**, 571 (1990).
126. J.N. Murrell and J.A. Rodríguez-Ruiz, *Mol. Phys.* **71**, 823 (1990).
127. R.L. Johnston and J.Y. Fang, *J. Chem. Phys.* **97**, 7809 (1992).
128. J.E. Hearn and R.L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **107**, 4674 (1997).
129. H. Popkie, H. Kistenmacher, and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **59**, 1325 (1973).
130. G.C. Lie, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.* **64**, 2314 (1976).
131. E. Clementi, F. Cavallone, and R. Scordamaglia, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 5531 (1977).

132. P.H. Smith, J.L. Derissen, and F.B. Duijneveldt, *Mol. Phys.* **37**, 521 (1979).
133. E. Clementi and G. Corongiu, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10**, 31 (1983).
134. J.N. Detrich, G. Corongiu, and E. Clementi, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 426 (1984).
135. E. Blaisten-Borojas and S.N. Khanna, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1477 (1988).
136. I.G. Kaplan, I.L. Garzón, R. Santamaría, B.S. Vaisberg, and O. Novaro, *J. Mol. Str. (Theochem)* **398-399**, 333 (1997).
137. I.L. Garzón, I.G. Kaplan, R. Santamaría, B.S. Vaisberg, and O. Novaro, *Z. Phys. D* **40**, 202 (1997).
138. J. Hernández-Cobos, I.G. Kaplan, and J.N. Murrell, *Mol. Phys.* **92**, 63 (1997).
139. I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **74**, 241 (1999).
140. I.L. Garzón, I.G. Kaplan, R. Santamaría, and O. Novaro, *J. Chem. Phys.* **109**, 2176 (1998).
141. S. Fraga and R.S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 254 (1960).
142. I.G. Kaplan, J.N. Murrell, S. Roszak, and J. Leszczynski, *Mol. Phys.* **100**, 843 (2002).
143. S.F. O'Shea and M.J. Meath, *Mol. Phys.* **28**, 1431 (1974); *Ibid.* **31**, 515 (1976).
144. J.M. Standart and P.R. Certain, *J. Chem. Phys.* **83**, 3002 (1985).
145. I.G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* **113**, 6245 (2000).
146. T.J. Lee, A.P. Rendel, and P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **92**, 489 (1990); *Ibid.* **93**, 6636 (1990).
147. W. Klopper and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **99**, 5167 (1993).
148. S.P. Walch and C.W. Bauschlicher, Jr., *J. Chem. Phys.* **83**, 5735 (1985).
149. T.J. Lee, A.P. Rendel, and P.R. Taylor, *Theoret. Chim. Acta* **83**, 165 (1992).
150. W.T. Eadie, D. Dryard, F.E. James, M. Roos, and B. Sadoulet, *Statistical Methods in Experimental Physics*, North-Holland, Amsterdam, 1971.
151. A.K. Jain and R.C. Dubes, *Algorithms for Clustering Data*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988.
152. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and V.T. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
153. A. Albert, *Regression and the Moor-Penrose Pseudoinverse*, Academic Press, New York, 1972.
154. J. Jellinek and M.J. López, in *Fashioning a Model: Optimization Methods in Chemical Physics*, eds. A. Ernesti, J.M. Hutson, and N.J. Wright, CCP6, Daresbury, 1988, p. 12.
155. M.J. López and J. Jellinek, *J. Chem. Phys.* **110**, 8899 (1999).
156. R. Rydberg, *Zs. f. Phys.* **80**, 514 (1933).
157. O. Klein, *Zs. f. Phys.* **76**, 226 (1932).
158. A.L.G. Rees, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **59**, 998 (1947).
159. M.E. Kaminsky, *J. Chem. Phys.* **66**, 4951 (1977).
160. R.B. Gerber, R.M. Roth, and M.A. Rather, *Mol. Phys.* **44**, 1335 (1981).
161. Н. Мотт, Г. Месси, *Теория атомных столкновений*. – М.: Мир, 1964.
162. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. – М.: Наука, 1974.
163. U. Buck, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 369 (1974).
164. U. Buck, *Adv. Chem. Phys.* **30**, 313 (1975).
165. C.E. Frédberg, *Phys. Rev.* **72**, 519 (1947).
166. E.A. Hylleraas, *Phys. Rev.* **74**, 48 (1948).
167. V. Bargmann, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 488 (1949).
168. N. Levinson, *Phys. Rev.* **89**, 755 (1953).
169. И.М. Гельфанд, Б.М. Левитан, *Изв. АН СССР, сер. матем.* **15**, 309 (1951).

170. Д. Альфаро, Т. Редже, *Потенциальное рассеяние*. – М.: Мир, 1969.
171. Р.Г. Ньютон, *Теория рассеяния*. – М.: Мир, 1969.
172. М.Г. Крейн, *Успехи матем. наук*, **13**, N5, 83 (1958).
173. З.С. Аграновис, В.Л. Марччик, *Обратная задача рассеяния*. – М.: Наука, 1963.
174. K. Chadan and P.C. Sabatier, *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory*, Springer-Verlag, New York, 1977.
175. F.G. Hoyt, *Phys. Rev.* **55**, 664 (1939).
176. О.Б. Фирсов, *Ж. эксп. теор. физ.* **24**, 279 (1953).
177. E.T. Whittaker and G.N. Watson, *A Course of Modern Analysis*, Cambridge University Press, Cambridge, 1927.
178. G.H. Lane and E. Everhart, *Phys. Rev.* **120**, 2064 (1960).
179. U. Buck, *J. Chem. Phys.* **54**, 1923 (1971).
180. U. Buck, M. Kick, and H. Pauly, *J. Chem. Phys.* **56**, 3391 (1972).
181. R.B. Gerber, V. Buck, and U. Buck, *J. Chem. Phys.* **72**, 3596 (1980).
182. D.W. Gough, E.B. Smith, and G.C. Maitland, *Mol. Phys.* **24**, 151 (1972).
183. S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases*, Cambridge University Press, London, 1952.
184. L.A. Veihland, M.M. Harrington, and E.A. Mason, *Chem. Phys.* **17**, 433 (1976).
185. R. Horst, P.M. Pardalos, and N.V. Thoai, *Introduction to Global Optimization*, Academic Press, Dordrecht, Netherlands, 1995.
186. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371 (2005).
187. Z. Li and H.A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84**, 6611 (1987).
188. C.J. Tsai and K.D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **97**, 11227 (1993).
189. J.P.K. Doye and D.J. Wales, *J. Chem. Phys.* **112**, 9659 (1995).
190. D.J. Wales and J.P.K. Doye, *J. Phys. Chem.* **101**, 5111 (1997).
191. M.R. Garey and D.S. Johnson, *Computers and Intractability: A Guide to the Theory of NP-Completeness*, Freeman, San Francisco, 1979.
192. E.L. Lawlor, *Combinatorial Optimization*, Halt, Rinehart & Winston, New York, 1976.
193. A.V. Aho, J.E. Hopcroft, and J.D. Ullman, *The Design and Analysis of Computer Algorithms*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1974.
194. L.T. Wille and J. Vennik, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, L419 (1985).
195. S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, Jr., and M.P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).
196. R. Karp, *Math. Oper. Res.* **2**, 209 (1977).
197. N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
198. L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Part 1, Pergamon Press, Oxford, 1986.
199. R. Biswas and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **34**, 895 (1986).
200. W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
201. *Monte Carlo Methods*, ed. K. Binder, Springer-Verlag, New York, Second Edition, 1986.
202. M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
203. R. Ahlrichs and S.D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 13 (1999).
204. D.E. Babelo, R.C. Binning, Jr., and Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. A* **103**, 4631 (1999).
205. P. Amara, D. Hsu, and J.E. Straub, *J. Phys. Chem.* **97**, 6715 (1993).

206. A.B. Fennila, M.A. Gómez, C. Sebenik, C. Stenson, and J.D. Doll, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 343 (1994).
207. J.D. Doll and D.L. Freeman, *IEEE Comp. Sci. Eng.* **1**, 22 (1994).
208. D.L. Freeman and J.D. Doll, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **47**, 43 (1996).
209. D. Ceperly and B. Alder, *Science* **231**, 555 (1986).
210. J. Ma and J.E. Straub, *J. Chem. Phys.* **101**, 533 (1994).
211. P. Liu and B.J. Berne, *J. Chem. Phys.* **118**, 2999 (2003).
212. R.P. Feynman and A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill Co., New York, 1965.
213. F.H. Stillinger and T.A. Weber, *J. Stat. Phys.* **52**, 1429 (1988).
214. L. Piela, J. Kostrowicki, and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **93**, 3339 (1989).
215. J. Kostrowicki and L. Piela, *J. Optim. Theory and Appl.* **69**, 269 (1991).
216. J. Kostrowicki, L. Piela, B.J. Cherayil, and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.* **95**, 4113 (1991).
217. A.L. Mackay, *Acta Crystallogr.* **15**, 916 (1962).
218. H.A. Scheraga, *Int. J. Quant. Chem.* **42**, 1529 (1992).
219. R.I. Wawak, J. Pillardy, A. Liwo, K.D. Gibson, and H.A. Scheraga, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2904 (1998).
220. D.J. Wales and H.A. Scheraga, *Science* **285**, 1368 (1999).
221. L. Piela, K.A. Olszewski, and J. Pillardy, *J. Mol. Str. (Theochem)* **308**, 229 (1994).
222. J. Pillardy and L. Piela, *Polish J. Chem.* **72**, 1849 (1998).
223. F.H. Stillinger and T.A. Weber, *Phys. Rev. A* **25**, 978 (1982); *Science* **225**, 983 (1984).
224. O.M. Becker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **106**, 1495 (1997).
225. P.E. Leopold, M. Montal, and J.N. Onuchic, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **89**, 8721 (1992).
226. P.G. Wolynes, J.N. Onuchic, and D. Thirumalal, *Science* **267**, 1619 (1995).
227. D.J. Wales and J.P.K. Doye, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1357 (1998).
228. J.P.K. Doye and D.J. Wales, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5719 (2001).
229. J.P.K. Doye, D.J. Wales, W. Branz, and P. Calvo, *Phys. Rev. B* **64**, 235409 (2001).
230. J.P.K. Doye, *J. Chem. Phys.* **119**, 1136 (2003).
231. J.P.K. Doye and S.C. Hendy, *Eur. Phys. J. D* **22**, 99 (2003).
232. D.J. Wales, J.P.K. Doye, A. Dullweber, M.P. Hodges, F.Y. Naumkin, F. Calvo, J. Hernández-Rojas, and T.F. Middleton, *The Cambridge Cluster Database*, URL: <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>
233. J.H. Holland, in *Selforganizing Systems*, eds. M.C. Yovits, G.T. Jacobi, and G.D. Goldstein, DC: Spartan Books, Washington, 1962, 215-230.
234. J.H. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, University of Michigan Press, Ann Arbor, 1975.
235. D.E. Goldberg, *Genetic Algorithm in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1989.
236. J.R. Koza, *Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection*, MIT, Cambridge, MA, 1992.
237. J.H. Holland, *Sci. Am.* **267**, July 66 (1992).
238. D.B. McGarrah and R.S. Judson, *J. Comp. Chem.* **14**, 1385 (1993).
239. P. Sutton and S. Boyden, *Am. J. Phys.* **62**, 549 (1994).
240. D.A. Coley, *Contemp. Phys.* **37**, 145 (1996).
241. K. Michaelian, *Am. J. Phys.* **66**, 231 (1998).

242. R.S. Judson, M.E. Colvin, J.C. Meza, A. Huffer, and D. Gutiérrez, *Int. J. Quant. Chem.* **44**, 277 (1992).
243. B. Hartke, *J. Phys. Chem.* **97**, 9973 (1993).
244. Y. Xiao and D.E. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 17 (1993).
245. D.M. Deaven and K.M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 288 (1995).
246. D.M. Deaven, N. Tit, J.R. Morris, and K.M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 195 (1996).
247. S.K. Gregarick, M.H. Alexander, and B. Hartke, *J. Chem. Phys.* **104**, 2684 (1996).
248. J.A. Niese and H.R. Mayne, *J. Chem. Phys.* **105**, 4700 (1996); *J. Comput. Chem.* **18**, 1233 (1997).
249. M.D. Wolf and U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6129 (1998).
250. K. Michaelian, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 202 (1998).
251. B. Hartke, *J. Comput. Chem.* **20**, 1752 (1999).
252. I. Rata, A.A. Shvartsbury, M. Horoi, T. Frauenheim, K.W.M. Siu, and K.A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 546 (2000).
253. S.K. Lai, P.J. Hsu, K.L. Wu, W.K. Liu, and M. Iwamatsu, *J. Chem. Phys.* **117**, 10715 (2002).
- 254*. Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова, С.Д. Творогов, *Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие*. – Новосибирск: Наука, 1986.
- 255*. О.Б. Родимова, в книге *Спектроскопия конденсированных сред*. – Киев: Наукова Думка, 1988, с. 35.
- 256*. С.Д. Творогов, Е.П. Гордов, О.Б. Родимова, *Оптика атмосферы и океана*, **20**, 760 (2007).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ТАБЛИЦА ПЕРЕВОДА ЕДИНИЦ

Таблица П1.1. Фундаментальные физические постоянные^a

Постоянная	Символ	Значение	Единицы измерения
Скорость света в вакууме	c	$2,997\,924\,58 \cdot 10^{10}$	см · с ⁻¹
Постоянная Планка	$\hbar = h/2\pi$	$1,054\,571\,6 \cdot 10^{-34}$	Дж · с
Число Авогадро	N_A	$6,022\,142 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	k	$1,380\,650 \cdot 10^{-23}$	Дж · К ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,602\,176 \cdot 10^{-19}$	Кл
Масса электрона	m_e	$9,109\,382 \cdot 10^{-28}$	г
Масса протона	m_p	$1,672\,622 \cdot 10^{-24}$	г
Отношение $\frac{m_p}{m_e}$	m_p/m_e	1836,152 667	
Боровский радиус	a_0	$0,529\,177 \cdot 10^{-8}$	см
Постоянная тонкой структуры	α	$7,297\,352 \cdot 10^{-3} = 1/137,036$	
Атомная единица энергии	E_h	27,211 383	эВ
Постоянная Ридберга	R_∞	$1,097\,373 \cdot 10^5$	см ⁻¹
	$R_\infty hc/e$	13,605 692	эВ

^aP.J. Mohr and B.N. Taylor, *CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants-1998*, Physics Today, August, 2000.

Таблица П1.2. Таблица перевода единиц энергии

	Дж	эВ	ккал · моль ⁻¹	см ⁻¹	К	Гц
Дж	1	$6,2415 \cdot 10^{18}$	$1,4383 \cdot 10^{20}$	$5,0341 \cdot 10^{22}$	$7,2430 \cdot 10^{22}$	$1,5092 \cdot 10^{33}$
эВ	$1,6022 \cdot 10^{-19}$	1	23,0420	$8,0655 \cdot 10^3$	$1,1604 \cdot 10^4$	$2,4180 \cdot 10^{14}$
ккал · моль ⁻¹	$6,9524 \cdot 10^{-21}$	$4,3399 \cdot 10^{-2}$	1	$0,3499 \cdot 10^3$	$0,5035 \cdot 10^3$	$1,0494 \cdot 10^{13}$
см ⁻¹	$1,9864 \cdot 10^{-23}$	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	$2,8580 \cdot 10^{-3}$	1	1,4388	$2,9979 \cdot 10^{10}$
К	$1,3806 \cdot 10^{-23}$	$8,6173 \cdot 10^{-5}$	$1,9861 \cdot 10^{-3}$	0,6950	1	$2,0837 \cdot 10^{10}$
Гц	$6,6261 \cdot 10^{-34}$	$4,1357 \cdot 10^{-15}$	$9,5292 \cdot 10^{-14}$	$3,3356 \cdot 10^{-11}$	$4,7992 \cdot 10^{-11}$	1

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. НЕОБХОДИМЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

П2.1 Векторное и тензорное исчисления

П2.1.1 Определение вектора; сложение векторов

В то время как *скаляр* однозначно задается своей *величиной*, вектор характеризуется n величинами, где n – размерность пространства, которые называются его *компонентами* и могут рассматриваться как проекции вектора на координатные оси. В трехмерном пространстве и декартовой системе координат вектор \mathbf{A} характеризуется тремя компонентами A_x , A_y и A_z , которые полностью определяют этот вектор. Это есть алгебраическое задание вектора.

В геометрическом представлении, которое можно представить наглядно лишь в пространствах размерности $n \leq 3$, вектор характеризуется его длиной и направлением. Его удобно представить стрелкой с длиной, пропорциональной его величине, в направлении вектора. В таком представлении сложение векторов

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{C} \quad (\text{П2.1})$$

состоит в совмещении начала вектора \mathbf{B} с концом вектора \mathbf{A} . Вектор \mathbf{C} представляется тогда стрелкой, направленной из начала \mathbf{A} в точку, указываемую концом вектора \mathbf{B} , см. рис. П2.1.

Правило вычитания векторов легко можно понять из рис. П2.1, если учесть, что

$$\mathbf{B} = \mathbf{C} - \mathbf{A}. \quad (\text{П2.2})$$

Для вычитания двух векторов $(\mathbf{C} - \mathbf{A})$ мы рисуем их выходящими из одной точки. Результатом вычитания будет вектор \mathbf{B} , исходящий из точки, на которую указывает вектор \mathbf{A} в точку, указываемую вектором \mathbf{C} . Таким образом, он направлен в сторону вектора-уменьшаемого.

Связь вектора и его компонентов приведена на рис. П2.2, на котором введена система единичных базисных векторов, направленных вдоль каждой координатной оси декартовой системы координат. Используя базисные векторы и правило сложения векторов, вектор \mathbf{A} может быть представлен как сумма своих компонент:

$$\mathbf{A} = A_x \mathbf{e}_x + A_y \mathbf{e}_y + A_z \mathbf{e}_z, \quad (\text{П2.3})$$

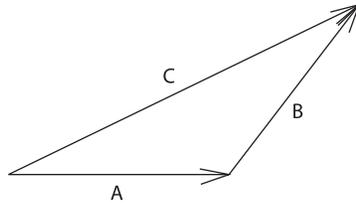


Рис. П2.1. Правило треугольника при сложении векторов.

где $A_x \mathbf{e}_x$ – вектор в положительном направлении оси x и длиной, равной A_x . Последовательное применение теоремы Пифагора дает длину вектора \mathbf{A} :

$$A = (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)^{1/2}. \quad (\text{П2.4})$$

Используя (П2.3), сложение и вычитание векторов можно проводить в покомпонентном виде:

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \pm \mathbf{B} = (A_x \pm B_x) \mathbf{e}_x + (A_y \pm B_y) \mathbf{e}_y + (A_z \pm B_z) \mathbf{e}_z. \quad (\text{П2.5})$$

Таким образом, компоненты результирующего вектора суть

$$C_x = A_x \pm B_x, \quad C_y = A_y \pm B_y, \quad C_z = A_z \pm B_z. \quad (\text{П2.6})$$

Можно показать, что имеют место следующие свойства:

1. Сложение векторов коммутативно:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A}.$$

2. Сложение векторов ассоциативно:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \mathbf{C} = \mathbf{A} + (\mathbf{B} + \mathbf{C}).$$

3. Умножение векторов на скаляры дистрибутивно:

$$\begin{aligned} a(\mathbf{A} + \mathbf{B}) &= a\mathbf{A} + a\mathbf{B}, \\ (a + b)\mathbf{A} &= a\mathbf{A} + b\mathbf{A}. \end{aligned}$$

4. Скалярное умножение ассоциативно:

$$(ab)\mathbf{A} = a(b\mathbf{A}).$$

П2.1.2 Скалярное и векторное произведения. Смешанное произведение

Существует два вида умножения векторов – *скалярное* и *векторное*¹⁾.

¹⁾ В английской литературе встречаются также термины *dot* и *cross* для скалярного и векторного умножения соответственно. – *Прим. перев.*

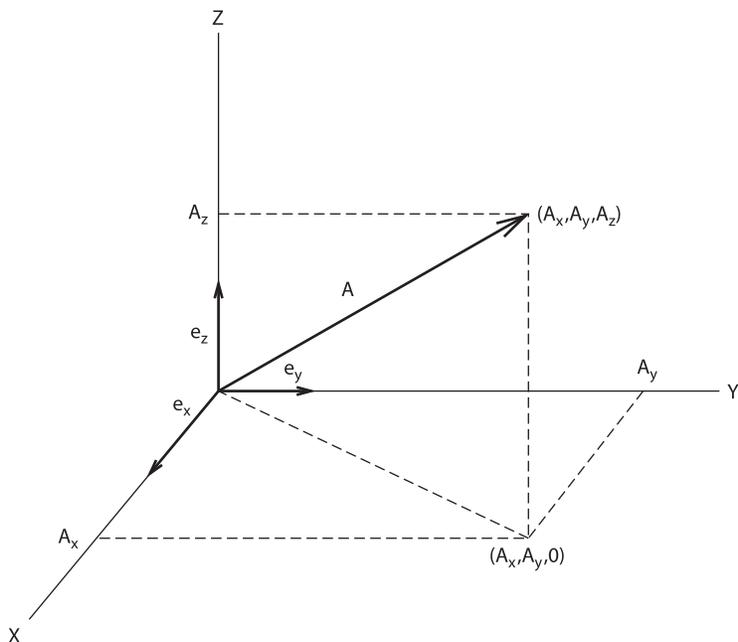


Рис. П2.2. Декартовы компоненты вектора \mathbf{A} .

Проекции вектора \mathbf{A} на координатные оси, определяющие декартовы компоненты вектора, есть частный случай скалярного произведения вектора \mathbf{A} и базисных единичных векторов

$$A_x = \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_x, \quad A_y = \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_y, \quad A_z = \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_z \quad (\text{П2.7})$$

В общем случае

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z \quad (\text{П2.8})$$

Эта формула легко получается применением равенства (П2.3) к вектору \mathbf{B} и равенства (П2.7) к вектору \mathbf{A} .

Скалярное произведение коммутативно:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}, \quad (\text{П2.9})$$

дистрибутивно:

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{C}, \quad (\text{П2.10})$$

и ассоциативно:

$$\mathbf{A} \cdot (a\mathbf{B}) = (a\mathbf{A}) \cdot \mathbf{B} = a(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) \quad (\text{П2.11})$$

где a – произвольное число.

Мы можем спроектировать вектор \mathbf{A} на направление вектора \mathbf{B} и наоборот. Это приводит к определению

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB \cos \theta \quad (\text{П2.12})$$

где θ – угол между направлениями векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} . Из (П2.12) следует

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = 0, \quad \text{если } \mathbf{A} \perp \mathbf{B}. \quad (\text{П2.13})$$

Компоненты вектора \mathbf{A} (П2.7), выражаются через направляющие косинусы

$$A_x = A \cos(\mathbf{A}, \mathbf{e}_x), \quad A_y = A \cos(\mathbf{A}, \mathbf{e}_y), \quad A_z = A \cos(\mathbf{A}, \mathbf{e}_z). \quad (\text{П2.7a})$$

Уравнение (П2.12) дает геометрическое определение скалярного произведения, в то время как уравнение (П2.8) может рассматриваться как алгебраическое определение скалярного произведения.

В отличие от скалярного произведения *векторное* произведение

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \times \mathbf{B} \quad (\text{П2.14})$$

есть вектор, направленный перпендикулярно плоскости векторов \mathbf{A} и \mathbf{B} так, что тройка \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} образует правую систему, и длиной

$$C = AB \sin \theta. \quad (\text{П2.15})$$

Соотношение (П2.15) можно интерпретировать как площадь параллелограмма, определяемого векторами \mathbf{A} и \mathbf{B} , см. рис. П2.3. Векторное произведение антикоммутативно:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = -\mathbf{B} \times \mathbf{A}. \quad (\text{П2.16})$$

Компоненты векторного произведения могут быть найдены при помощи разложения (П2.3), а именно

$$\begin{aligned} C_x &= A_y B_z - A_z B_y, & C_y &= A_z B_x - A_x B_z, \\ C_z &= A_x B_y - A_y B_x. \end{aligned} \quad (\text{П2.17})$$

Векторное произведение удобно представить в виде *определителя* (см. следующий раздел).

$$\mathbf{C} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix}. \quad (\text{П2.18})$$

Разложение этого определителя по первой строке дает в точности компоненты (П2.17).

Смешанное (тройное) произведение векторов определяется как

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) \quad (\text{П2.19})$$

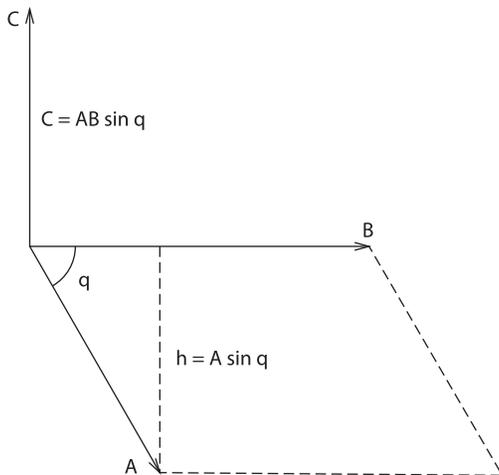


Рис. П2.3. Площадь параллелограмма, натянутого на векторы **A** и **B**, равная величине векторного произведения.

и является скаляром. Оно имеет простую геометрическую интерпретацию: величина смешанного произведения (П2.19) равна объему параллелепипеда, определяемого векторами **A**, **B** и **C**. Это легко понять, если вспомнить, что векторное произведение $\mathbf{B} \times \mathbf{C}$ – вектор, перпендикулярный плоскости **B** и **C**, длина которого равна площади параллелограмма, натянутого на векторы **B** и **C**. Вычисляя затем скалярное произведение этого вектора с вектором **A**, мы получаем объем параллелепипеда.

Можно показать, что в уравнении (П2.19) можно поменять между собой операции скалярного и векторного произведений

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{C}. \quad (\text{П2.20})$$

Явная форма смешанного произведения может быть непосредственно получена из определения скалярного произведения (П2.8) с использованием выражений для компонент векторного произведения (П2.17)

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = A_x (B_y C_z - B_z C_y) + A_y (B_z C_x - B_x C_z) + A_z (B_x C_y - B_y C_x). \quad (\text{П2.21})$$

Это довольно громоздкое выражение может быть переписано в компактном виде как определитель:

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \begin{vmatrix} A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \\ C_x & C_y & C_z \end{vmatrix}. \quad (\text{П2.22})$$

В следующем разделе мы кратко рассмотрим определение и свойства определителей.

П2.1.3 Определители

Определитель записывается как квадратный массив

$$D_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_n \\ b_1 & b_2 & \dots & b_n \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ q_1 & q_2 & \dots & q_n \end{vmatrix} \quad (\text{П2.23})$$

чисел (или функций). Число столбцов (строк) этого массива называется *порядком* определителя. Определитель – скалярная величина, равная

$$D_n = \sum_P (-1)^p P a_1 b_2 c_3 \dots, \quad (\text{П2.24})$$

где сумма берется по всем $n!$ перестановкам P индексов в произведении элементов, стоящих на главной диагонали, а p – четность перестановки P . Четность перестановки – четное число, если перестановка P четная, и нечетное число для нечетной P . Таким образом,

$$(-1)^p = \begin{cases} 1 & \text{для четной } P, \\ -1 & \text{для нечетной } P. \end{cases} \quad (\text{П2.25})$$

Перестановка четна, если она включает четное число транспозиций соседних индексов, и нечетна, если включает нечетное число транспозиций, см. разд. 2.3 этого приложения.

Наиболее простые примеры это

$$D_2 = a_1 b_2 - a_2 b_1, \quad (\text{П2.26})$$

$$D_3 = a_1 b_2 c_3 - a_2 b_1 c_3 - a_3 b_2 c_1 - a_1 b_3 c_2 + a_2 b_3 c_1 + a_3 b_1 c_2. \quad (\text{П2.27})$$

Соотношение (П2.27) для определителя третьего порядка может быть переписано в другой форме

$$D_3 = a_1 \begin{vmatrix} b_2 & b_3 \\ c_2 & c_3 \end{vmatrix} - a_2 \begin{vmatrix} b_1 & b_3 \\ c_1 & c_3 \end{vmatrix} + a_3 \begin{vmatrix} b_1 & b_2 \\ c_1 & c_2 \end{vmatrix}. \quad (\text{П2.28})$$

Это частный случай разложения Лапласа. Определитель n -го порядка может быть представлен в виде линейной комбинации произведений элементов любой строки (столбца) и определителей $(n-1)$ -го порядка, образованных вычеркиванием строки и столбца, в которых стоит соответствующий элемент. Такой определитель $(n-1)$ -го порядка называется *минором* и обозначается M_{ij} , если элемент стоит в i -строке и j -ом столбце. Знак каждого слагаемого в разложении есть $(-1)^{i+j}$. Если обозначить элемент, расположенный i -ой строке и j -ом столбце как a_{ij} , то разложение Лапласа по i -ой строке может быть представлено как

$$D_n = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij}. \quad (\text{П2.29})$$

Соотношение (П2.28) легко получается из общей формулы (П2.29), разложением по первой строке в случае $n = 3$. Разложение Лапласа полезно при вычислении определителей высокого порядка с большим числом нулевых элементов.

Определитель обладает важным свойством антисимметричности: он изменяет знак при перестановке любых двух строк (или столбцов). Это свойство следует непосредственно из (П2.24) и может быть также получено из разложения Лапласа (П2.29).

П2.1.4 Векторный анализ. Градиент, дивергенция и ротор

Рассмотрим скалярную функцию, заданную в трехмерном пространстве $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(x, y, z)$. Производная этой функции по некоторому направлению \mathbf{s} (\mathbf{s} – единичный вектор) определяется как предел

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{s}} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\varphi(\mathbf{r} + \epsilon \mathbf{s}) - \varphi(\mathbf{r})}{\epsilon} \quad (\text{П2.30})$$

Ясно, что производная по направлению зависит от выбранного направления. Декартовы компоненты единичного вектора \mathbf{s} суть

$$s_x = \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_x), \quad s_y = \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_y), \quad s_z = \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_z), \quad (\text{П2.31})$$

см. (П2.7а). Таким образом, в координатном представлении числитель уравнения (П2.30) переписывается как

$$\varphi(\mathbf{r} + \epsilon \mathbf{s}) - \varphi(\mathbf{r}) = \varphi(x + \epsilon \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_x), y + \epsilon \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_y), z + \epsilon \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_z)) - \varphi(x, y, z).$$

После разложения этой разности в ряд Тейлора до первого порядка по ϵ

$$\varphi(\mathbf{r} + \epsilon \mathbf{s}) - \varphi(\mathbf{r}) = \epsilon \left[\frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_x) + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_y) + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_z) \right]$$

и подстановки в определение производной (П2.30), получаем

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{s}} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_x) + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_y) + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \cos(\mathbf{s}, \mathbf{e}_z). \quad (\text{П2.32})$$

Это выражение может быть интерпретировано как скалярное произведение единичного вектора \mathbf{s} на вектор с компонентами $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)$. Последний называется *градиентом* φ и обозначается как

$$\text{grad } \varphi = \nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \mathbf{e}_z. \quad (\text{П2.33})$$

где ∇ – векторный дифференциальный оператор

$$\nabla = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z}. \quad (\text{П2.34})$$

Таким образом,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{s}} = \mathbf{s} \cdot \nabla \varphi = \mathbf{s} \cdot \text{grad } \varphi = |\text{grad } \varphi| \cos(\text{grad } \varphi, \mathbf{s}). \quad (\text{П2.35})$$

Из (П2.35) следует, что производная $\varphi(\mathbf{r})$ по некоторому направлению \mathbf{s} имеет максимум в направлении $\text{grad } \varphi$ (в этом случае $\cos(\text{grad } \varphi, \mathbf{s}) = 1$), что позволяет придать геометрический смысл градиенту:

grad φ есть вектор, направленный в сторону наибольшего изменения φ , и длиной, равной производной φ по этому направлению.

Градиент обладает следующими свойствами:

$$\text{grad}(\varphi + \psi) = \text{grad } \varphi + \text{grad } \psi, \quad (\text{П2.36})$$

$$\text{grad}(\varphi\psi) = \varphi \text{grad } \psi + \psi \text{grad } \varphi, \quad (\text{П2.37})$$

$$\text{grad } F(\varphi) = \frac{dF}{d\varphi} \text{grad } \varphi. \quad (\text{П2.38})$$

В физике часто возникает потребность расчета частного случая уравнения (П2.38) с $\varphi = r$, где $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ – длина радиус-вектора \mathbf{r} ,

$$\text{grad } F(r) = \frac{dF}{dr} \text{grad } r. \quad (\text{П2.38a})$$

Прямое применение формулы (П2.34) для ∇ к r дает

$$\begin{aligned} \text{grad } r &= \nabla r = \left(\mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2r} (2x\mathbf{e}_x + 2y\mathbf{e}_y + 2z\mathbf{e}_z) = \frac{\mathbf{r}}{r}. \end{aligned} \quad (\text{П2.39})$$

Градиент длины радиус-вектора есть единичный вектор в радиальном направлении. Зная это, легко вычислить градиент произвольной скалярной функции r . Например,

$$\text{grad } \frac{1}{r} = -\frac{\mathbf{r}}{r^3}, \quad (\text{П2.40})$$

$$\text{grad } r^n = nr^{n-2}\mathbf{r}. \quad (\text{П2.41})$$

Применение ∇ к скалярному произведению двух векторов осуществляется с использованием уравнений (П2.34) и (П2.8). В случае произведения радиус-вектора на постоянный вектор результат есть

$$\text{grad}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{A} \quad \text{для } \mathbf{A} = \text{const}. \quad (\text{П2.42})$$

Как обсуждалось выше, ∇ – векторный дифференциальный оператор, обладающий как свойствами вектора, так и дифференциальной операции. Градиент определен как действие операции ∇ на скалярную функцию. Рассмотрим действие ∇ на вектор. Существует два типа векторного умножения: скалярное и векторное.

Скалярное произведение $\nabla \cdot \mathbf{A}$, где \mathbf{A} – произвольный вектор, называется *дивергенцией* \mathbf{A} и может быть найдено, используя алгебраическое определение скалярного произведения (П2.8) с учетом дифференциальных свойств оператора ∇

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}. \quad (\text{П2.43})$$

Физический и геометрический смысл дивергенции \mathbf{A} связан с потоком вектора через некоторую произвольную поверхность. Дивергенция определяется как предел

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\oint_S A_n dS}{\Delta V} \quad (\text{П2.44})$$

где A_n – компонента \mathbf{A} , нормальная к поверхности, а ΔV – объем, ограничиваемый этой поверхностью. По теореме Гаусса,

$$\oint_S A_n dS = \int_V \operatorname{div} \mathbf{A} dV, \quad (\text{П2.45})$$

так что поток вектора \mathbf{A} через произвольную замкнутую поверхность равен объемному интегралу от дивергенции вектора по объему V , ограничиваемому поверхностью S .

Векторное произведение $\nabla \times \mathbf{A}$ называется *ротором* (*вихрем*) \mathbf{A} . Согласно (П2.18)

$$\operatorname{rot} \mathbf{A} = \nabla \times \mathbf{A} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_x & \mathbf{e}_y & \mathbf{e}_z \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \quad (\text{П2.46})$$

или

$$\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{e}_x \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) + \mathbf{e}_y \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) + \mathbf{e}_z \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right). \quad (\text{A2.46a})$$

Из (П2.46а) следует

$$\operatorname{rot} \mathbf{r} = \nabla \times \mathbf{r} = 0. \quad (\text{П2.47})$$

Дивергенция \mathbf{A} связана с потоком вектора \mathbf{A} через некоторую поверхность, (уравнение (П2.44)), а ротор \mathbf{A} связан с криволинейным интегралом, описывающим циркуляцию вектора \mathbf{A} по некоторому контуру. Любая компонента ротора может быть определена как предел

$$(\operatorname{rot} \mathbf{A})_n = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\oint_C A_r dr}{\Delta S}. \quad (\text{П2.48})$$

Компонента $\operatorname{rot} \mathbf{A}$ в произвольном направлении \mathbf{n} есть предел (нормированный

на единичную площадь) циркуляции вектора \mathbf{A} по контуру C , который ограничивает некоторую плоскую поверхность, перпендикулярную \mathbf{n} . По *теореме Стокса*

$$\oint_C A_r dr = \int_S \text{rot}_n \mathbf{A} dS. \quad (\text{П2.49})$$

Циркуляция \mathbf{A} по замкнутому контуру C равна потоку вектора $\text{rot } \mathbf{A}$ через поверхность S , ограничиваемую этим контуром.

Используя свойства скалярного и векторного произведений, получим

$$\text{div} (\text{grad } \varphi) = \nabla \cdot \nabla \varphi = \nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}, \quad (\text{П2.50})$$

$$\text{div} (\text{rot } \mathbf{A}) = \nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) = 0, \quad (\text{П2.51})$$

$$\text{rot} (\text{grad } \varphi) = \nabla \times \nabla \varphi = 0, \quad (\text{П2.52})$$

$$\text{rot} (\text{rot } \mathbf{A}) = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \text{grad } \text{div } \mathbf{A} - \nabla^2 \mathbf{A}. \quad (\text{П2.53})$$

Оператор $\nabla \cdot \nabla = \nabla^2$ называется *оператором Лапласа* или *лапласианом* и обозначается как Δ ,

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (\text{П2.54})$$

Ниже приведены некоторые полезные формулы для произведений различных типов:

$$\text{div} (\varphi \mathbf{A}) = \varphi \text{div } \mathbf{A} + \mathbf{A} \text{ grad } \varphi, \quad (\text{П2.55})$$

$$\text{div} (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = \mathbf{B} \text{div } \mathbf{A} - \mathbf{A} \text{div } \mathbf{B}, \quad (\text{П2.56})$$

$$\text{rot} (\varphi \mathbf{A}) = \varphi \text{rot } \mathbf{A} + (\text{grad } \varphi) \times \mathbf{A}, \quad (\text{П2.57})$$

$$\text{rot} (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) = (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B} + \mathbf{A} \text{div } \mathbf{B} - \mathbf{B} \text{div } \mathbf{A}, \quad (\text{П2.58})$$

$$\text{grad} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B} + \mathbf{B} \times \text{rot } \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \text{rot } \mathbf{B}. \quad (\text{П2.59})$$

П2.1.5 Векторные пространства и матрицы

Векторное пространство размерности n состоит из множества векторов \mathbf{x} , которые получаются как всевозможные линейные комбинации n линейно-независимых базисных векторов \mathbf{e}_i :

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{e}_i. \quad (\text{П2.60})$$

Как известно, x_i называется *компонентой* \mathbf{x} в направлении \mathbf{e}_i ; x_i может быть комплексной величиной, если векторное пространство комплексно. В общем случае базисные векторы \mathbf{e}_i могут не быть единичными или ортогональными, то есть не образовывать ортонормированный набор.

При линейном преобразовании от одной системы базисных векторов к другой компоненты вектора в старой системе линейно выражаются через компоненты в новой системе. Таким образом, если

$$\mathbf{e}'_k = \sum_i s_{ik} \mathbf{e}_i, \quad (\text{П2.61})$$

то из

$$\mathbf{x} = \sum_i x_i \mathbf{e}_i = \sum_k x'_k \mathbf{e}'_k = \sum_{k,i} x'_k s_{ik} \mathbf{e}_i,$$

следует, что

$$x_i = \sum_k s_{ik} x'_k. \quad (\text{П2.62})$$

Массив чисел s_{ik} в (П2.62) образует *матрицу* S . В рассмотренном случае это квадратный массив, однако матрицы могут быть также прямоугольными. Матрица может быть определена как квадратный или прямоугольный массив чисел или функций, который удовлетворяет некоторым правилам (см. ниже). Произвольная матрица с m строками и n столбцами представляется как

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \quad (\text{П2.63})$$

где a_{ij} – матричный элемент, стоящий в i -ой строке и j -ом столбце. В отличие от определителя матрица не есть единственное число, она представляет собой массив чисел (функций). Матрица (П2.63) обозначается как матрица $m \times n$.

Правило сложения матриц такое же, как и для чисел: $A + B = C$ тогда и только тогда, когда $a_{ij} + b_{ij} = c_{ij}$ для всех матричных элементов. Это означает, что для сложения матриц выполнены законы коммутативности и ассоциативности.

Умножение матрицы A на скалярную величину α дает новую матрицу αA , в которой каждый матричный элемент A умножен на этот скалярный множитель. Таким образом, матрица αA имеет элементы αa_{ij} .

Произведение матриц можно определить как матрицу

$$C = AB \quad \text{с элементами} \quad c_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj}. \quad (\text{П2.64})$$

Матричный элемент c_{ij} может быть интерпретирован как скалярное произведение i -ой строки A на j -й столбец B . Например,

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{pmatrix}.$$

Закон умножения (П2.64) требует, чтобы число столбцов A было равно числу строк B . Для квадратных матриц это означает, что произведение может быть определено только для матриц одинакового размера $m \times m$. Для прямоугольных матриц, как это следует из (П2.64),

$$(m_1 \times n_1) (n_1 \times n_2) = (m_1 \times n_2). \quad (\text{П2.65})$$

Результирующая матрица имеет столько же строк, сколько строк в первой матрице произведения, и число столбцов, равное числу столбцов второй.

Легко проверить, что матричное умножение некоммутативно

$$AB \neq BA, \quad (\text{П2.66})$$

но ассоциативно.

Можно определить и *прямое* (кронекерово) произведение матриц:

$$C = A \otimes B \quad (\text{П2.67})$$

Матрица C как прямое произведение матрицы A размера $m \times m$ на матрицу B размера $n \times n$ есть матрица размера $mn \times mn$ с элементами

$$c_{ik,jl} = a_{ij}b_{kl}. \quad (\text{П2.68})$$

Например, если A и B – матрицы 2×2

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}B & a_{12}B \\ a_{21}B & a_{22}B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.69})$$

Вектор в n -мерном пространстве задается своими n компонентами и может быть представлен как $n \times 1$ матрица, то есть матрица с одним столбцом

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.70})$$

Это позволяет записать преобразование (П2.62) в матричной форме

$$X = SX', \quad (\text{П2.71})$$

где S – матрица $n \times n$. Произведение квадратной матрицы на матрицу-столбец есть столбец, в согласии с (П2.65). Из (П2.71) следует

$$X' = S^{-1}X, \quad (\text{П2.72})$$

где S^{-1} – матрица обратного преобразования. По определению *обратной* матрицы,

$$S^{-1}S = SS^{-1} = 1. \quad (\text{П2.73})$$

Вместо преобразования базисных векторов мы можем произвести преобразование векторного пространства, при котором мы связываем с каждым вектором \mathbf{x} вектор \mathbf{y} :

$$\mathbf{y} = A\mathbf{x}. \quad (\text{П2.74})$$

Величина A может рассматриваться как оператор, который переводит вектор

\mathbf{x} в вектор \mathbf{y} . Аналитический вид A есть матрица $n \times n$, связывающая компоненты векторов:

$$y_i = \sum_k a_{ik} x_k, \quad (\text{П2.75})$$

или в матричных обозначениях

$$Y = AX. \quad (\text{П2.76})$$

Пусть векторы \mathbf{y} и \mathbf{x} связаны друг с другом соотношением (П2.74), и проведено преобразование (П2.61) базисных векторов. Тогда в новой системе координат

$$Y' = A' X'. \quad (\text{П2.77})$$

Найдем связь между A' и A . Для этого мы вернемся в старую систему координат, выполним там преобразование (П2.75) и возвратимся в новую систему:

$$Y' = S^{-1}Y, \quad Y = AX, \quad X = SX'$$

или

$$Y' = S^{-1}ASX'. \quad (\text{П2.78})$$

Сравнивая (П2.77) и (П2.78), получаем

$$A' = S^{-1}AS. \quad (\text{П2.79})$$

Если базисные векторы образуют ортонормированный набор

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}, \quad (\text{П2.80})$$

то скалярное произведение двух векторов дается выражением

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{y} = \sum_i x_i^* y_i, \quad (\text{П2.81})$$

и квадрат длины вектора равен сумме квадратов модулей его компонент:

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{x} = |\mathbf{x}|^2 = \sum_i |x_i|^2. \quad (\text{П2.82})$$

В этом разделе рассматривается общий случай комплексного векторного пространства, как это имеет место в квантовой механике. Так, компоненты вектора есть комплексные числа; x_i^* обозначает комплексно-сопряженную к x_i компоненту, а вместо x_i^2 следует писать $|x_i|^2$. Это является причиной отличия (П2.81) и (П2.82) и соответствующих уравнений (П2.8) и (П2.4).

Линейное преобразование называется *унитарным*, если оно не меняет скалярного произведения двух векторов. Как следует из определения унитарного преобразования,

$$\sum_k x_k'^* y_k' = \sum_i x_i^* y_i = \sum_{i,k,l} s_{ik}^* s_{il} x_k'^* y_l'. \quad (\text{П2.83})$$

Соотношение (П2.83) выполняется, если выполнено следующее условие

$$\sum_i s_{ik}^* s_{il} = \delta_{kl}. \quad (\text{П2.84})$$

Однако, по определению обратной матрицы (П2.73),

$$\sum_i s_{ki}^{-1} s_{il} = \delta_{kl}, \quad (\text{П2.85})$$

так что, из сравнения (П2.84) и (П2.85) следует, что $s_{ki}^{-1} = s_{ik}^*$. Это символически может быть записано в виде

$$S^{-1} = \tilde{S}^* \quad (\text{П2.86})$$

или

$$S\tilde{S}^* = \tilde{S}^*S = I. \quad (\text{П2.87})$$

\tilde{S} обозначает матрицу, *транспонированную* по отношению к матрице S . Ее элементы связаны с элементами S следующим образом:

$$\tilde{s}_{ik} = s_{ki}. \quad (\text{П2.88})$$

Матрицы, удовлетворяющие условиям (П2.86) или (П2.87), называются *унитарными*. Из (П2.87) следует, что помимо соотношения (П2.84) элементы унитарной матрицы удовлетворяют соотношению

$$\sum_k s_{ik}^* s_{lk} = \delta_{il}. \quad (\text{П2.89})$$

В случае действительных матриц вместо (П2.87) имеем

$$S\tilde{S} = \tilde{S}S = I. \quad (\text{П2.90})$$

Матрицы, удовлетворяющие условию (П2.90), называются *ортогональными*. Их элементы удовлетворяют следующему соотношению ортогональности:

$$\sum_i s_{ik} s_{il} = \delta_{kl}, \quad \sum_k s_{ik} s_{lk} = \delta_{il}. \quad (\text{П2.91})$$

П2.1.6 Тензоры

Рассмотрим так называемое внешнее произведение двух векторов \mathbf{x} и \mathbf{y} , определенных в n -мерном пространстве (не скалярное и не векторное произведение). Это произведение называется *диадой*. При линейном преобразовании одной системы базисных векторов в другую, компоненты векторов линейно преобразуются согласно (П2.62). Для компонентов диады получаем

$$x_i y_j = \sum_{k,l} s_{ik} s_{jl} x'_k y'_l. \quad (\text{П2.92})$$

Матрица преобразования диады есть прямое произведение матриц преобразования $S \otimes S$, см. (П2.68), и является матрицей размера $(n^2 \times n^2)$. n^2 величин $x_i y_j$ образуют *тензор второго ранга*, определенный на n -мерном векторном пространстве (пространстве размерности nD).

Любой тензор ранга 2 может быть разложен в линейную комбинацию диад, образованных базисными векторами. В трехмерном пространстве с помощью разложения (П2.3), диада \mathbf{AB} может быть представлена как

$$\mathbf{AB} = \sum_{ij} a_i b_j \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j. \quad (\text{П2.93})$$

Обозначим тензор второго ранга $\mathbf{T}^{(2)}$. Уравнение (П2.93) может быть записано следующим образом

$$\mathbf{T}^{(2)} = \sum_{i,j} T_{ij} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j. \quad (\text{П2.94})$$

3^2 декартовых компонент тензора $\mathbf{T}^{(2)}$ образуют матрицу 3×3

$$\begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{pmatrix}, \quad (\text{П2.95})$$

которая называется *матрицей тензора* \mathbf{T}_2 . Как и в случае матриц, тензор называется *симметричным*, если

$$T_{ij} = T_{ji}, \quad (\text{П2.96})$$

тензор *антисимметричен*, если

$$T_{ij} = -T_{ji}, \quad (\text{П2.97})$$

и тензор ортогонален, если

$$\sum_k T_{ik} T_{jk} = \sum_k T_{ki} T_{kj} = \delta_{ij}. \quad (\text{П2.98})$$

Произвольный тензор второго ранга может быть представлен в виде суммы симметричного и антисимметричного тензоров

$$\mathbf{T}^{(2)} = \mathbf{S}^{(2)} + \mathbf{A}^{(2)}, \quad (\text{П2.99})$$

где

$$S_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} + T_{ji}) \text{ и } A_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} - T_{ji}). \quad (\text{П2.100})$$

Это можно сделать всегда ввиду очевидного тождества

$$T_{ij} = \frac{1}{2} (T_{ij} + T_{ji}) + \frac{1}{2} (T_{ij} - T_{ji}).$$

Тензор N -ого ранга в n -мерном пространстве определяется как набор n^N компонент

$$T_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)} = x_{i_1} x_{i_2} \dots x_{i_N}, \quad (\text{П2.101})$$

которые преобразуются при преобразовании векторного пространства по правилу

$$T_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)} = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_N} s_{i_1 k_1} s_{i_2 k_2} \dots s_{i_N k_N} T_{k_1 k_2 \dots k_N}^{(N)'} \quad (\text{П2.102})$$

Преобразование S n -мерного пространства индуцирует преобразование

$$\mathbf{P}_N(S) = \underbrace{S \otimes S \otimes \dots \otimes S}_N \quad (\text{П2.103})$$

в n^N -мерном пространстве тензоров N -ого ранга.

Обозначим через $\mathbf{T}^{(N)}$ тензор N -ого ранга. Он может быть разложен в линейную комбинацию произведений базисных векторов

$$\mathbf{T}^{(N)} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} T_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)} \mathbf{e}_{i_1} \mathbf{e}_{i_2} \dots \mathbf{e}_{i_N}. \quad (\text{П2.104})$$

Это разложение служит обобщением разложения (П2.94).

Из общего определения (П2.101) и (П2.102) следует, что векторы есть тензоры первого ранга, а скаляры – тензоры нулевого ранга.

Тензоры, определяемые (П2.102) называются *аффинными* тензорами. Если базисные векторы векторного пространства образуют ортонормированный набор, тензоры (П2.102) называются *аффинно-ортгональными* или *декартовыми*¹⁾ тензорами. Другим типом тензоров являются *неприводимые* тензоры, обсуждаемые в разделе П2.2.6.

Для декартовых тензоров можно определить три типа операций:

1. Сложение тензоров одного и того же ранга

$$V_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)} = T_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)} + U_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)}. \quad (\text{П2.105})$$

2. Тензорное умножение, приводящее к тензору ранга, равного сумме рангов тензоров, входящих в произведение. Например

$$V_{ijklm}^{(5)} = T_{ij}^{(2)} U_{klm}^{(3)}. \quad (\text{П2.106})$$

3. Тензорное умножение со *сверткой* по паре индексов, приводящее к понижению ранга результирующего тензора на 2

$$V_{i_2 \dots i_N j_2 \dots j_N}^{(2N-2)} = \sum_{i_1} T_{i_1 i_2 \dots i_N}^{(N)} T_{i_1 j_2 \dots j_N}^{(N)}. \quad (\text{П2.107})$$

Этот тип умножения носит название *скалярного произведения тензоров*. Будучи примененным N раз к произведению тензоров N -ого ранга, оно приводит к скаляру, как это имеет место в случае скалярного произведения двух векторов, см. (П2.8).

Более детальное изложение векторного и тензорного исчислений может быть найдено в книгах [1-5].

¹⁾ Именно это название традиционно присутствует в русскоязычной литературе. — Прим. ред.

П2.2 Теория групп

П2.2.1 Свойства групповых операций

Аксиомы теории групп

Элементы A, B, \dots образуют группу \mathbf{G} , если выполнены четыре следующих условия:

1. Определен закон *умножения* элементов группы, то есть задано правило, согласно которому каждой паре элементов P, Q ставится в соответствие некоторый элемент R , принадлежащий тому же множеству. Элемент R называется *произведением* элементов P и Q и записывается в виде

$$R = PQ. \quad (\text{П2.108})$$

2. Произведение сомножителей ассоциативно:

$$P(QR) = (PQ)R, \quad (\text{П2.109})$$

то есть для однозначного задания произведения достаточно задать порядок сомножителей.

3. Среди элементов группы имеется единичный элемент E , обладающий свойством

$$EQ = QE = Q \quad (\text{П2.110})$$

для любого Q , принадлежащего группе (условие принадлежности элемента Q группе \mathbf{G} символически обозначается как: $Q \in \mathbf{G}$).

4. Для каждого элемента $Q \in \mathbf{G}$ существует обратный элемент $Q^{-1} \in \mathbf{G}$, удовлетворяющий равенству

$$Q^{-1}Q = QQ^{-1} = E. \quad (\text{П2.111})$$

Элемент, обратный произведению элементов, равен

$$(PQ)^{-1} = Q^{-1}P^{-1}, \quad (\text{П2.112})$$

в чем легко убедиться, умножая PQ на $Q^{-1}P^{-1}$ и используя закон ассоциативности для произведения.

Произведение элементов группы, вообще говоря, не коммутативно, то есть

$$PQ \neq QP.$$

Если все элементы группы удовлетворяют равенству $PQ = QP$, то группа называется *абелевой*. Частным случаем абелевых групп являются *циклические* группы, все элементы которых могут быть получены путем последовательного возведения в степень одного элемента, то есть n элементов циклической группы могут быть представлены как

$$A, A^2, A^3, \dots, A^n \equiv E. \quad (\text{П2.113})$$

Для элементов группы справедлива следующая теорема:

Если G_a пробегает все элементы группы G и G_0 некоторый фиксированный элемент \mathbf{G} , то произведение G_0G_a или G_aG_0 также пробегает все элементы группы, причем по одному разу.

В самом деле, любой элемент G_b группы может быть получен умножением G_0 справа на $G_a = G_0^{-1}G_b$. Более того, произведение G_0G_a не может встретиться более одного раза, поскольку, если $G_0G_a = G_0G_b$, то, умножая это равенство слева на G_0^{-1} , мы получим $G_a = G_b$. Таким образом, для разных G_a все G_0G_a разные.

Из доказанной теоремы следует инвариантность суммы по всем элементам группы для произвольной функции от элементов группы

$$\sum_{G_a} f(G_a) = \sum_{G_a} f(G_0G_a) = \sum_{G_b} f(G_b). \quad (\text{П2.114})$$

Примеры групп

1. Множество векторов трехмерного пространства образует группу относительно операции векторного сложения. В этом случае операция умножения элементов группы есть операция сложения векторов. Операция векторного сложения ассоциативна, а единичным элементом является нулевой вектор (вектор нулевой длины). Взаимно обратными векторами являются векторы равной величины и противоположные по направлению.
2. В качестве более сложного примера рассмотрим перестановку N объектов. Пронумеруем объекты целыми числами от 1 до N . Как известно, из N чисел можно составить $N!$ различных перестановок, которые можно изобразить с помощью символа

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & i_3 & \cdots & i_N \end{pmatrix}, \quad (\text{П2.115})$$

где i_k обозначает то число, которое в результате перестановки занимает место числа k . Произведение двух перестановок P_2P_1 также является перестановкой, действие которой эквивалентно действию сначала перестановки P_1 , а потом P_2 .

Каждой перестановке (П2.115) можно сопоставить обратную перестановку

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & i_3 & \cdots & i_N \\ 1 & 2 & 3 & \cdots & N \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.116})$$

Результат последовательного применения прямой и обратной перестановки оставляет объекты на своих местах, то есть является тождественной перестановкой. Обозначим ее как I .

Таким образом, $N!$ перестановок N объектов образуют группу, которая называется *группой перестановок* или *симметрической группой*, которую

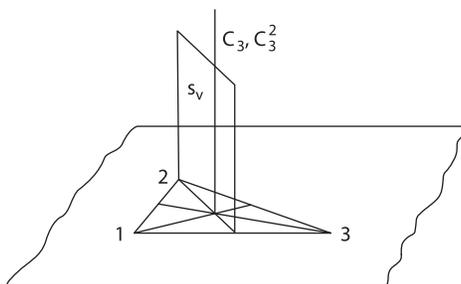


Рис. П2.4. Элементы симметрии равностороннего треугольника

мы в дальнейшем будем обозначать как π_N . Элементы группы перестановок удобно разбить на произведение *циклов*. Циклом называется перестановка, которую можно записать в виде

$$P_{i_1 i_2 \dots i_k} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_k & i_{k+1} & \dots & i_N \\ i_2 & i_3 & i_4 & \dots & i_1 & i_{k+1} & \dots & i_N \end{pmatrix} \quad (\text{П2.117})$$

Цикл можно записать в более компактной форме

$$P_{i_1 i_2 \dots i_k} = (i_1 i_2 \dots i_k). \quad (\text{П2.117a})$$

Так, шесть элементов группы π_3 могут быть записаны как циклические перестановки

$$I, P_{12}, P_{13}, P_{23}, P_{123}, P_{132}. \quad (\text{П2.118})$$

3. Другим примером группы может служить множество пространственных преобразований равностороннего треугольника в себя. Такие преобразования называются операциями симметрии (несимметричные тела не могут быть совмещены сами с собой никаким преобразованием за исключением тождественного). Существует шесть неэквивалентных операций симметрии равностороннего треугольника. В качестве этих операций мы выбрали следующие (рис. П2.4):

E . Тождественное преобразование, оставляющее треугольник неизменным.

C_3, C_3^2 . Вращение по часовой стрелке на 120 и 240° вокруг оси, перпендикулярной плоскости треугольника и проходящей через его центр тяжести.

$\sigma_\nu^{(1)}, \sigma_\nu^{(2)}, \sigma_\nu^{(3)}$. Отражение в плоскостях, перпендикулярных плоскости треугольника и проходящих через его медианы.

Все остальные операции симметрии эквивалентны одной из вышеперечисленных. Например, поворот на 180° вокруг оси, проходящей через медиану, эквивалентен отражению в плоскости σ_ν .

Найдем произведения всех возможных пар шести операций симметрии равностороннего треугольника, показанных на рис. П2.4, и представим результаты

Таблица П2.1. Таблица умножения группы $C_{3\nu}$

	E	C_3	C_3^2	$\sigma_\nu^{(1)}$	$\sigma_\nu^{(2)}$	$\sigma_\nu^{(3)}$
E	E	C_3	C_3^2	$\sigma_\nu^{(1)}$	$\sigma_\nu^{(2)}$	$\sigma_\nu^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma_\nu^{(2)}$	$\sigma_\nu^{(3)}$	$\sigma_\nu^{(1)}$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma_\nu^{(3)}$	$\sigma_\nu^{(1)}$	$\sigma_\nu^{(2)}$
$\sigma_\nu^{(1)}$	$\sigma_\nu^{(1)}$	$\sigma_\nu^{(3)}$	$\sigma_\nu^{(2)}$	E	C_3^2	C_3
$\sigma_\nu^{(2)}$	$\sigma_\nu^{(2)}$	$\sigma_\nu^{(1)}$	$\sigma_\nu^{(3)}$	C_3	E	C_3^2
$\sigma_\nu^{(3)}$	$\sigma_\nu^{(3)}$	$\sigma_\nu^{(2)}$	$\sigma_\nu^{(1)}$	C_3^2	C_3	E

в виде таблицы (табл. П2.1). Операция, действующая на треугольник первой, помещена в верхнюю строку таблицы. Как можно видеть, последовательное применение любых двух операций эквивалентно операции из того же набора. Для каждой операции Q существует обратная Q^{-1} , приводящая к тождественному преобразованию E . Пользуясь табл. П2.1, легко проверить, что выполняется закон ассоциативности. Таким образом, преобразование симметрии треугольника образует группу, которую принято обозначать как $C_{3\nu}$. Группа $C_{3\nu}$ принадлежит к так называемым *точечным группам* (см. разд. П2.2.5).

Изоморфизм и гомоморфизм

Группы могут быть как *конечными*, так и *бесконечными* в зависимости от того, конечно или бесконечно число их элементов. Число элементов группы называют ее *порядком*. Две группы G и G' одного порядка называют *изоморфными*, если существует взаимно-однозначное соответствие между их элементами, такое что, если элемент $A' \in G'$ соответствует $A \in G$, а $B' \in G'$ соответствует $B \in G$, то элементу $C' = A'B'$ соответствует $C = AB$. Изоморфные группы тождественны с точки зрения их абстрактных групповых свойств, хотя конкретный смысл их соответствующих элементов может быть совершенно разный.

Группы $C_{3\nu}$ и π_3 , приведенные в предыдущем разделе, являются примером изоморфных групп. Действительно, мы можем рассматривать каждую операцию симметрии треугольника как соответствующую перестановку его вершин и установить взаимно-однозначное соответствие между элементами двух групп:

$$\begin{array}{l}
 C_{3\nu} : \quad E \quad C_3 \quad C_3^2 \quad \sigma_\nu^{(1)} \quad \sigma_\nu^{(2)} \quad \sigma_\nu^{(3)} \\
 \pi_3 : \quad I \quad P_{132} \quad P_{123} \quad P_{23} \quad P_{13} \quad P_{12}
 \end{array}$$

Приведенный пример является частным случаем более общей теоремы (*теорема Кэли*), которая гласит, что любая конечная группа порядка n изоморфна подгруппе (см. ниже) группы перестановок π_n .

Если каждому элементу A группы G соответствует элемент A' группы G' , причем из $AB = C$ следует равенство $A'B' = C'$, то говорят, что группы *гомоморфны*. В отличие от изоморфизма, гомоморфизм не требует взаимно-

однозначного соответствия между элементами групп и один элемент группы \mathbf{G}' может соответствовать нескольким элементам \mathbf{G} .

Подгруппы и смежные классы

Если из группы \mathbf{G} можно выделить подмножество элементов, которое само образует группу \mathbf{H} с тем же законом умножения, то \mathbf{H} называется *подгруппой* группы \mathbf{G} . Всякая группа обладает тривиальной подгруппой, состоящей из одного единичного элемента группы. В дальнейшем, говоря о подгруппе, мы будем подразумевать нетривиальную подгруппу.

Пусть элемент G_1 принадлежит конечной группе \mathbf{G} , но не принадлежит подгруппе \mathbf{H} , состоящей из h элементов. Умножим (например слева) все элементы \mathbf{H} на G_1 . Получим множество из h элементов, которое обозначим как $G_1\mathbf{H}$. Ни один из элементов $G_1\mathbf{H}$ не принадлежит \mathbf{H} , поскольку в противном случае мы бы имели для некоторых двух элементов $H_a, H_b \in \mathbf{H}$ равенство $G_1H_a = H_b$ или $G_1 = H_bH_a^{-1}$, то есть $G_1 \in \mathbf{H}$, что противоречит исходным предположениям. Если теперь взять некоторый элемент $G_2 \in \mathbf{G}$, не принадлежащий ни \mathbf{H} , ни $G_1\mathbf{H}$, то можно построить множество $G_2\mathbf{H}$. Аналогичным образом можно показать, что $G_1\mathbf{H}$ и $G_2\mathbf{H}$ не имеют общих элементов. Если \mathbf{H} , $G_1\mathbf{H}$ и $G_2\mathbf{H}$ не исчерпывают всех элементов группы, то составим $G_3\mathbf{H}, \dots$, и так далее до тех пор, пока все элементы \mathbf{G} не будут разбиты на m совокупностей:

$$\mathbf{H}, G_1\mathbf{H}, G_2\mathbf{H}, \dots, G_{m-1}\mathbf{H}. \quad (\text{П2.119})$$

Порядок группы, таким образом, равен $g = mh$. В результате мы приходим к теореме, называемой *теоремой Лагранжа*:

Порядок подгруппы конечной группы является делителем порядка группы.

Из этой теоремы следует, что группа, порядок которой — простое число, не имеет подгрупп.

Разбиение элементов группы на множества (П2.119) однозначно определяется указанием подгруппы \mathbf{H} , поскольку любой элемент $G_k\mathbf{H}$ может играть роль G_k . Действительно, пусть $G'_k = G_kH_a$, где H_a — произвольный элемент подгруппы \mathbf{H} . Множество элементов $G'_k\mathbf{H} \equiv G_kH_a\mathbf{H} = G_k\mathbf{H}$. Последнее равенство следует из теоремы в начале данного раздела.

Множества (П2.119) называются *левыми смежными классами* группы \mathbf{H} . *Правые смежные классы* определяются аналогичным образом. Число смежных классов подгруппы называется *индексом* подгруппы. За исключением \mathbf{H} , ни один смежный класс $G_k\mathbf{H}$ не образует подгруппу, поскольку не содержит единичного элемента.

В качестве примера рассмотрим множество перестановок I и P_{12} группы π_3 , см. (П2.118). Это множество образует подгруппу, которая обозначается как

π_2 . Индекс подгруппы m равен $g/h = 6/2 = 3$. Таким образом, существует три смежных класса. Левые смежные классы подгруппы π_2 приведены ниже:

$$\begin{aligned}\pi_2 & : I, P_{12}; \\ P_{13}\pi_2 & : P_{13}, P_{123}; \\ P_{23}\pi_2 & : P_{23}, P_{132}.\end{aligned}$$

Классы сопряженных элементов

Два элемента A и B называются *сопряженными*, если $A = QBQ^{-1}$, где Q – элемент той же группы. Если два элемента A и B сопряжены с третьим элементом C , то они сопряжены между собой. Действительно, из $A=QCQ^{-1}$ и $B=RCR^{-1}$ следует $C = Q^{-1}AQ$, откуда $B=RQ^{-1}AQR^{-1}=RQ^{-1})A(RQ^{-1})^{-1}$. Таким образом, элементы группы разбиваются на совокупности сопряженных друг с другом элементов. Такие совокупности называют *классами* группы. Класс определяется заданием одного своего элемента, так как зная один элемент, скажем, A , мы получим остальные элементы, составляя произведения $G_bAG_b^{-1}$, где G_b пробегает все элементы группы (некоторые элементы, впрочем, могут повторяться). Используя таблицу умножения группы $C_{3\nu}$ нетрудно убедиться, что шесть элементов разбиваются на три класса: E ; C_3 , C_3^2 ; $\sigma_\nu^{(1)}$, $\sigma_\nu^{(2)}$ и $\sigma_\nu^{(3)}$.

Приведем без доказательства следующие свойства классов.

1. Единичный элемент образует класс.
2. Все классы, кроме класса, образованного единицей, не являются подгруппами, поскольку не содержат единичного элемента.
3. Каждый элемент абелевой группы сам является классом.
4. Число элементов класса является делителем порядка группы.

Прямое произведение групп

Рассмотрим две конечные группы \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 , не имеющие общих элементов, кроме единичного. В частности, эти группы могут быть подгруппами некоторой большей группы. Обозначим их порядки как g_1 и g_2 соответственно. Если элементы группы \mathbf{G}_1 коммутируют с элементами группы \mathbf{G}_2 , то, рассматривая все произведения элементов этих групп, мы получим множество из g_1g_2 элементов, которые также образуют группу. В силу условия коммутативности, произведение двух элементов полученного множества представляет собой элемент, также принадлежащий этому множеству:

$$A_1A_2 \cdot B_1B_2 = A_1B_1 \cdot A_2B_2 = C_1C_2.$$

Выполнение других постулатов группы очевидно. Полученная группа называется *прямым произведением* групп \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 и обозначается как $\mathbf{G}_1 \times \mathbf{G}_2$.

Простейшим примером коммутирующих групп являются группы перестановок, действующие на разные совокупности предметов. Составим, например,

прямое произведение двух групп перестановок π_2 . Пусть перестановки первой группы действуют на числа 1 и 2, а перестановки второй – на числа 3 и 4. Прямое произведение групп $\pi_2 \times \pi_2$ содержит, таким образом, четыре элемента:

$$\pi_2 \times \pi_2 : I, P_{12}, P_{34}, P_{12} \cdot P_{34}. \quad (\text{П2.120})$$

П2.2.2 Представления групп

Определение

Группа квадратных матриц, гомоморфная данной группе, называется ее *представлением*. Число строк или столбцов матриц представления называется *размерностью* представления.

Как следует из определения, каждому элементу группы Q может быть сопоставлена матрица $\Gamma(Q)$, причем произведению элементов группы $QP = R$ соответствует произведение матриц:

$$\Gamma(Q) \Gamma(P) = \Gamma(R). \quad (\text{П2.121})$$

Представления, определяемые (П2.121) называются *векторными*. Существует более общий тип представлений, матрицы которых удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\Gamma(Q) \Gamma(P) = \epsilon \Gamma(R), \quad |\epsilon| = 1. \quad (\text{П2.121a})$$

Такие представления называются *проективными*.

Умножение матриц, стоящих в левой части равенств (П2.121) и (П2.121a), производится по обычным правилам матричной алгебры, см. (П2.64). Если все матрицы представления различны, то представление изоморфно группе. Такое представление называется *точным*.

В физических приложениях представления возникают как результат применения элементов группы к функциям некоторых координат. Группы, встречающиеся в физике и химии, являются либо группами линейных пространственных преобразований, либо группами перестановок координат частиц. Действие их элементов на функции координат порождает набор новых функций, линейно преобразующихся друг через друга при воздействии элементов группы. Рассмотрим этот процесс несколько подробнее.

Пусть ψ_0 – функция координат, определенная в конфигурационном пространстве системы. Действие элемента Q группы \mathbf{G} на ψ_0 переводит ее в некоторую новую функцию, которую мы обозначим как $\psi_Q \equiv Q\psi_0$. Если Q пробегает все элементы группы, мы получим g функций. Эти функции могут оказаться линейно зависимыми. Пусть число линейно независимых функций ψ_i равно f ($f \leq g$). Действием элементов группы функции ψ_i преобразуются друг через друга (см. теорему в начале этого раздела), так как никакие другие функции не могут появиться в этом наборе. Таким образом:

$$Q\psi_k = \sum_{i=1}^f \Gamma_{ik}(Q) \psi_i. \quad (\text{П2.122})$$

Коэффициенты $\Gamma_{ik}(Q)$ образуют квадратную матрицу порядка f . Из определения матрицы $\Gamma(Q)$ следует, что при действии элемента группы Q функция ψ_k преобразуется по k -ому столбцу $\Gamma(Q)$. Произведению двух элементов QP отвечает матрица, которая является произведением матриц $\Gamma(Q)$ и $\Gamma(P)$, так как

$$QP\psi_k = Q \sum_i \Gamma_{ik}(P) \psi_i = \sum_l \left[\sum_i \Gamma_{li}(Q) \Gamma_{ik}(P) \right] \psi_l = \sum_l [\Gamma(Q) \Gamma(P)]_{lk} \psi_l.$$

Матрицы $\Gamma(Q)$, следовательно, образуют f -мерное представление группы \mathbf{G} . Множество f функций ψ_i , на котором определены матрицы $\Gamma(Q)$, образует базис представления.

Приводимые представления

f базисных функций представления Γ могут рассматриваться как базисные векторы f -мерного векторного пространства. Обозначим это пространство символом \mathfrak{R} и скажем, что оно преобразуется по представлению Γ . Согласно (П2.122), действие элемента Q группы \mathbf{G} на базисный вектор ψ_k дает вектор $Q\psi_k$, который также лежит в \mathfrak{R} . Поскольку любой вектор векторного пространства может быть представлен в виде линейной комбинации базисных векторов, действие операций группы на любой вектор пространства переводит его в другой вектор, который также принадлежит \mathfrak{R} . Пространство \mathfrak{R} , таким образом, инвариантно относительно преобразований группы \mathbf{G} .

Согласно (П2.79), линейное преобразование базисных векторов

$$\psi'_k = \sum_{i=1}^f s_{ik} \psi_i, \quad (\text{П2.123})$$

переводит матрицы представления Γ в матрицы

$$\Gamma'(Q) = S^{-1} \Gamma(Q) S. \quad (\text{П2.124})$$

Два представления, связанные соотношением (П2.124), называются *эквивалентными*. Ясно, что существует бесконечно много эквивалентных представлений. Преобразование, переводящее представление в эквивалентное, называется *преобразованием подобия*.

Если может быть найдено преобразование подобия, которое приводит все матрицы представление к блочно-диагональному виду:

$$\Gamma' = S^{-1} \Gamma S = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma^{(1)}} & & & & \\ & \boxed{\Gamma^{(2)}} & & & \\ & & \dots & & \\ & & & \boxed{\Gamma^{(m)}} & \\ & & & & \end{pmatrix}, \quad (\text{П2.125})$$

то такое представление называется *приводимым*. В результате данного преобразования представление Γ может быть разложено на m представлений меньшей размерности. Это записывается следующим образом:

$$\Gamma \doteq \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \dots + \Gamma^{(m)}. \quad (\text{П2.126})$$

Приводимость представления означает, что при помощи линейного преобразования базисных векторов, пространство \mathfrak{R} может быть разложено на инвариантные подпространства $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, преобразующиеся по представлениям $\Gamma^{(\alpha)}$. Операции группы \mathbf{G} преобразуют векторы каждого подпространства друг в друга, не смешивая их с векторами других подпространств.

Если не существует преобразования, приводящего матрицы представления к блочно-диагональной форме (П2.125) то представление называется *неприводимым*. Отметим, что неприводимое представление группы, очевидно, является представлением ее подгруппы. Однако по отношению к подгруппе это представление может оказаться приводимым и, в свою очередь, может быть разложено на неприводимые представления подгруппы. Этот процесс называется *редукцией группы по подгруппе*.

Примером приводимого представления группы $\mathbf{C}_{3\nu}$ является следующий набор матриц:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, & \Gamma(C_3) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(C_3^2) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \Gamma(\sigma_\nu^{(1)}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(\sigma_\nu^{(2)}) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \Gamma(\sigma_\nu^{(3)}) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Легко проверить прямым умножением, что эти матрицы удовлетворяют таблице умножения группы (см. табл. П2.1). Посредством преобразования типа (П2.125) это представление может быть разложено на два неприводимых: одно одномерное и одно двумерное. В следующих разделах будут приведены способы нахождения возможных неприводимых представлений, входящих в разложение (П2.126).

Свойства неприводимых представлений

Приведем без доказательства следующие важные свойства неприводимых представлений конечных групп. Доказательства этих утверждений могут быть найдены в любом учебнике по теории групп, например в [6, 7].

1. Число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу классов сопряженных элементов.

2. Сумма квадратов размерностей неэквивалентных неприводимых представлений равна порядку группы.

$$f_1^2 + f_2^2 + \dots + f_r^2 = g, \quad (\text{П2.127})$$

где f_α – размерность неприводимого представления α . Отсюда, в частности, следует, что все неприводимые представления абелевых групп одномерны, поскольку число неприводимых представлений в абелевых группах равняется числу элементов группы.

3. Размерность неприводимого представления конечной группы является делителем порядка группы.
 4. Справедливы следующие соотношения ортогональности для матричных элементов неприводимых представлений:

$$\sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{lm}^{(\beta)}(R) = (g/f_\alpha) \delta_{\alpha\beta} \delta_{il} \delta_{km}, \quad (\text{П2.128})$$

$$\sum_{\alpha.i.k} (f_\alpha/g) \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q) = \delta_{RQ}. \quad (\text{П2.129})$$

Суммирование в (П2.128) идет по всем g элементам группы. В (П2.129) все f_α^2 элементов матрицы $\Gamma^{(\alpha)}(R)$ суммируются для каждого неприводимого представления $\Gamma^{(\alpha)}$. Число слагаемых в сумме (П2.129) равно порядку группы, согласно (П2.127).

Характеры

Пусть матрицы $\Gamma^{(\alpha)}(R)$ образуют представление группы \mathbf{G} . Сумма диагональных элементов матрицы $\Gamma^{(\alpha)}(R)$ называется *характером* элемента R в представлении $\Gamma^{(\alpha)}$ и обозначается как $\chi^{(\alpha)}(R)$:

$$\chi^{(\alpha)}(R) = \sum_i \Gamma_{ii}^{(\alpha)}(R). \quad (\text{П2.130})$$

Каждое представление характеризуется набором g характеров.

Характеры эквивалентных представлений совпадают. Действительно, согласно правилу умножения матриц,

$$\begin{aligned} \sum_i (S^{-1} \Gamma(R) S)_{ii} &= \sum_{i,l,m} s_{il}^{-1} \Gamma_{lm}(R) s_{mi} = \\ &= \sum_{l,m} \left(\sum_i s_{mi} s_{il}^{-1} \right) \Gamma_{lm}(R) = \sum_{l,m} \delta_{ml} \Gamma_{lm}(R) = \sum_m \Gamma_{mm}(R). \end{aligned}$$

Таким образом, задание представлений набором характеров не различает эквивалентных представлений. Это очень удобно, поскольку для физических приложений существенны лишь неэквивалентные представления. Задание характеров представлений позволяет различать неэквивалентные представления.

Так как элементы группы, принадлежащие одному классу, связаны между собой соотношением, аналогичным (П2.124), их характеры должны совпадать.

Следовательно, класс может быть охарактеризован заданием характера любого из своих элементов. Более того, число различных характеров не может превосходить число классов в группе.

Характеры неприводимых представлений удовлетворяют следующему соотношению ортогональности:

$$\sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)*}(R) = g \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{П2.131})$$

Это соотношение может быть получено из (П2.128), если приравнять i к k , а l к m и просуммировать по k и m обе части равенства.

Поскольку характеры всех элементов данного класса одинаковы, соотношение (П2.131) может быть записано в форме

$$\sum_{\mathbf{C}} g_{\mathbf{C}} \chi^{(\alpha)}(\mathbf{C}) \chi^{(\beta)*}(\mathbf{C}) = g \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{П2.132})$$

где сумма берется по всем классам \mathbf{C} группы, а $g_{\mathbf{C}}$ обозначает число элементов в \mathbf{C} ($\sum_{\mathbf{C}} g_{\mathbf{C}} = g$).

Если обозначить $(g_{\mathbf{C}}/g)^{1/2} \chi^{(\alpha)}$ как $a_{\mathbf{C}\alpha}$, то, поскольку число классов равно числу неприводимых представлений, величины $a_{\mathbf{C}\alpha}$ образуют квадратную матрицу. Соотношения ортогональности (П2.132) совпадает для величин $a_{\mathbf{C}\alpha}$ с условием ортогональности по первому индексу. Следовательно, матрица $\|a_{\mathbf{C}\alpha}\|$ унитарна, и для ее элементов также справедливо условие ортогональности. Отсюда можно получить второе соотношение ортогональности для характеров неприводимых представлений:

$$\sum_{\alpha} \chi^{(\alpha)}(\mathbf{C}_i) \chi^{(\alpha)*}(\mathbf{C}_k) = (g/g_{\mathbf{C}_i}) \delta_{\mathbf{C}_i, \mathbf{C}_k}. \quad (\text{П2.133})$$

Среди неприводимых представлений группы всегда имеется одномерное представление, осуществляемое базисной функцией, которая инвариантна относительно всех операций группы. Все характеры такого представления равны единице. Это представление обычно называют *полносимметричным* или *единичным* и обозначают символом A_1 .

Для того чтобы разложить приводимое представление на неприводимые, достаточно знать только характеры представлений. Приводимое представление может быть задано либо непосредственно своими матрицами (и тогда вычисление характеров тривиально), либо заданы его базисные функции. В последнем случае для нахождения характеров выясняют результат действия операторов группы на базисные функции и затем суммируют диагональные элементы. Для неприводимых представлений существует ряд способов вычисления характеров, основанных на свойствах конечных групп и не требующих задания базисных функций (см. работы [6-8]).

Разложение приводимого представления на неприводимые

Рассмотрим некоторое приводимое представление Γ . По определению, существует унитарное преобразование, которое приводит его к блочно-

диагональной форме (П2.125). Предположим, что дальнейшее приведение невозможно, то есть, что представления $\Gamma^{(\alpha)}$, фигурирующие в разложении (П2.126), неприводимы. Данное неприводимое представление может, однако, встречаться в разложении несколько раз. В общем случае имеем

$$\Gamma \doteq \sum_{\beta} a^{(\beta)} \Gamma^{(\beta)}, \quad (\text{П2.134})$$

где $a^{(\beta)}$ – число, показывающее сколько раз представление $\Gamma^{(\beta)}$ встречается в разложении Γ . Поскольку преобразование подобия не меняет характеров представления, характеры представления Γ равны

$$\chi^{(\Gamma)}(R) = \sum_{\beta} a^{(\beta)} \chi^{(\beta)}(R). \quad (\text{П2.135})$$

Умножая (П2.135) на $\chi^{(\alpha)}(R)^*$ и суммируя по элементам группы, при помощи соотношений ортогональности (П2.131) получаем

$$a^{(\alpha)} = (1/g) \sum_R \chi^{(\Gamma)}(R) \chi^{(\alpha)}(R)^*. \quad (\text{П2.136})$$

В реальных приложениях бывает удобно переписать это соотношение в виде

$$a^{(\alpha)} = (1/g) \sum_C g_C \chi^{(\Gamma)}(C) \chi^{(\alpha)}(C)^*. \quad (\text{П2.137})$$

Если характеры представлений известны, то формула (П2.137) позволяет без труда найти те неприводимые представления, которые входят в разложение данного приводимого представления.

В качестве примера найдем неприводимые представления группы C_{3v} , содержащиеся в разложении представления, чьи матрицы приведены на стр. 308. Характеры матриц этого представления следующие:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\chi^{(\Gamma)}$	3	0	1

Используя характеры неприводимых представлений C_{3v} из табл. П2.2, по формуле (А2.137) находим

$$a^{(1)} = \frac{1}{6} \cdot (3 + 3) = 1, \quad a^{(2)} = \frac{1}{6} \cdot (3 - 3) = 0, \quad a^{(3)} = \frac{1}{6} \cdot 6 = 1.$$

Таким образом это представление последовательно распадается на два неприводимых: одномерное $\Gamma^{(1)}$ и двумерное $\Gamma^{(3)}$.

Прямое произведение представлений

Рассмотрим два неприводимых представления $\Gamma^{(\alpha)}$ и $\Gamma^{(\beta)}$ группы G , определенных на наборах базисных функций $\psi^{(\alpha)} (i = 1, 2, \dots, f_{\alpha})$ и

Таблица П2.2. Характеры неприводимых представлений группы $C_{3\nu}$ ^a

	E	$2C_3$	$3\sigma_\nu$
$\chi^{(1)}$	1	1	1
$\chi^{(2)}$	1	1	-1
$\chi^{(3)}$	2	-1	0

^a Неприводимые представления пронумерованы. Обычно неприводимые представления точечных групп обозначаются специальными символами, часто используются обозначения Шёнфлиса, см. разд. 2.5 и [7, 8].

$\psi_k^{(\beta)}$ ($k = 1, 2, \dots, f_\beta$) соответственно. Если сконструировать все возможные произведения вида $\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)}$, мы получим $f_\alpha f_\beta$ -мерный базис для представления группы. Это представление называется *прямым произведением* представлений $\Gamma^{(\alpha)}$ и $\Gamma^{(\beta)}$ и обозначается как $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$. Матричные элементы прямого произведения двух представлений связаны с произведениями матричных элементов $\Gamma^{(\alpha)}$ и $\Gamma^{(\beta)}$,

$$R\psi_i^{(\alpha)}\psi_k^{(\beta)} = \left(R\psi_i^{(\alpha)}\right) \left(R\psi_k^{(\beta)}\right) = \sum_{l,m} \Gamma_{li}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{mk}^{(\beta)}(R) \psi_l^{(\alpha)}\psi_m^{(\beta)}, \quad (\text{П2.138})$$

и характеры этого представления равны произведению составляющих характеров

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(R) = \sum_{i,k} \Gamma_{ii}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{kk}^{(\beta)}(R) = \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R). \quad (\text{П2.139})$$

Матрица $\Gamma^{(\alpha \times \beta)}(R)$, с элементами, задаваемыми выражением (П2.138), называется *прямым произведением* матриц $\Gamma^{(\alpha)}(R)$ и $\Gamma^{(\beta)}(R)$, см. разд. 1.5 этого приложения.

Очевидно, что, хотя $A \times B \neq B \times A$, одно произведение может быть переведено в другое подходящей перестановкой строк и столбцов. Характеры прямого произведения, таким образом, не зависят от порядка вычисления прямого произведения. Это также следует из формулы (П2.139).

Если два перемножаемых представления идентичны, но записаны в разных базисах, имеем

$$\chi^{(\alpha \times \alpha)}(R) = \left[\chi^{(\alpha)}(R)\right]^2. \quad (\text{П2.140})$$

Так, характеры прямого произведения представлений $\Gamma^{(3)} \times \Gamma^{(3)}$ группы $C_{3\nu}$ равны (см. табл. П2.2),

	E	$2C_3$	$3\sigma_\nu$
$[\chi^{(3)}(R)]^2$	4	1	0

Это представление приводимо. Оно разлагается на неприводимые компоненты по формуле (П2.137) и содержит по одному разу все неприводимые представления группы $C_{3\nu}$

$$\Gamma^{(3)} \times \Gamma^{(3)} \doteq \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(3)}.$$

Если в прямом произведении $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\alpha)}$ базисы двух представлений $\Gamma^{(\alpha)}$ совпадают, то базис прямого произведения симметричен по отношению к перестановкам сомножителей. Такое прямое произведение называется *симметризованным произведением* представления на себя и обозначается как $[\Gamma^{(\alpha)}]^2$. Его размерность меньше размерности f_α^2 и равна $f_\alpha(f_\alpha + 1)/2$; характеры симметризованного произведения не равны произведению характеров (П2.140), а задаются уравнением, следующим из более общей формулы (см. (4.18) в книге [8]),

$$[\chi^{(\alpha)}]^2(R) = \frac{1}{2}\chi^{(\alpha)}(R^2) + \frac{1}{2}[\chi^{(\alpha)}(R)]^2. \quad (\text{П2.141})$$

Например, характеры симметризованного произведения $[\Gamma^{(3)}]^2$ группы $C_{3\nu}$ суть

	E	$2C_3$	$3\sigma_\nu$
$[\chi^{(3)}]^2(R)$	3	0	1

Разлагая это представление на компоненты, получим

$$[\Gamma^{(3)}]^2 \doteq \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(3)}.$$

Прямое произведение двух неприводимых представлений всегда приводимо, за исключением случая, когда хотя бы одно из них одномерно. Разложение прямого произведения на неприводимые

$$\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)} \doteq \sum_{\tau} a^{(\tau)} \Gamma^{(\tau)}, \quad (\text{П2.142})$$

традиционно называют *рядом Клебша–Гордана*. Коэффициенты этого разложения определяются по общей формуле (П2.136):

$$a^{(\tau)} = (1/g) \sum_R \chi^{(\alpha \times \beta)}(R) \chi^{(\tau)}(R)^* = (1/g) \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R) \chi^{(\tau)}(R)^*. \quad (\text{П2.143})$$

Найдем условия, при которых полносимметричное представление присутствует в разложении (П2.142). Характеры этого представления $\chi^{(A_1)}(R) = 1$ для всех элементов группы, и из соотношения ортогональности (П2.131) получаем

$$a^{(A_1)} = (1/g) \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R) = \delta_{\beta\alpha^*}, \quad (\text{П2.143a})$$

то есть $a^{(A_1)} \neq 0$ только при условии, что $\Gamma^{(\beta)} = \Gamma^{(\alpha)*}$, где $\Gamma^{(\alpha)*}$ обозначает представление, матричные элементы которого комплексно сопряжены матричным элементам $\Gamma^{(\alpha)}$. Такие представления называют *комплексно сопряженными*. Следовательно, полносимметричное представление входит в разложение прямого произведения неприводимых тогда и только тогда, когда они комплексно сопряжены. В случае вещественных матриц единичное представление содержится лишь в прямом произведении неприводимого представления на самого себя.

Аналогично прямому произведению двух неприводимых представлений группы можно определить прямое произведение произвольного числа неприводимых представлений. Характеры такого прямого произведения равны произведению характеров перемножаемых представлений:

$$\chi^{(\alpha \times \beta \times \dots \times \omega)}(R) = \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R) \dots \chi^{(\omega)}(R). \quad (\text{П2.144})$$

Рассмотренные выше прямые произведения представлений относились к одной и той же группе. Если $\mathbf{G}_1 \times \mathbf{G}_2$ является прямым произведением групп, а неприводимые представления $\Gamma^{(\alpha)} \in \mathbf{G}_1$, $\Gamma^{(\beta)} \in \mathbf{G}_2$, то прямое произведение представлений $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$ есть неприводимое представление группы $\mathbf{G}_1 \times \mathbf{G}_2$. Аналогично выводу формулы (П2.139), можно показать, что элемент $R = R_1 R_2$ группы $\mathbf{G}_1 \times \mathbf{G}_2$ имеет характер

$$\chi^{(\alpha \times \beta)}(R) = \chi^{(\alpha)}(R_1) \chi^{(\beta)}(R_2). \quad (\text{П2.145})$$

Различные неприводимые представления $\mathbf{G}_1 \times \mathbf{G}_2$ получаются комбинированием пар неприводимых представлений \mathbf{G}_1 и \mathbf{G}_2 .

Коэффициенты Клебша–Гордана

Разложение прямого произведения представлений на неприводимые компоненты (П2.142) осуществляется посредством линейного преобразования базисных функций $\psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)}$ к такому набору функций $\psi_t^{(\tau)}$, которые не смешиваются при действии элементов группы:

$$\psi_t^{(a\tau)} = \sum_{i,k} \psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)} \langle \alpha i, \beta k | a\tau t \rangle. \quad (\text{П2.146})$$

Индекс a нумерует представления τ , поскольку в разложении (П2.142) они могут встречаться более одного раза. Коэффициенты $\langle \alpha i, \beta k | a\tau t \rangle$, появляющиеся в этом уравнении, известны как *коэффициенты Клебша–Гордана*. Поскольку базисные функции обычно выбираются ортонормированными, коэффициенты Клебша–Гордана образуют унитарную матрицу¹⁾, которую мы обо-

¹⁾ Базисные функции $\psi_t^{(a\tau)}$, принадлежащие различным неприводимым представлениям автоматически ортогональны друг к другу (см. [8]). Даже если неприводимое представление повторяется в разложении (П2.142) несколько раз, их базисные функции могут быть ортогонализваны.

значим как $C_{\alpha\beta}$. Эта матрица осуществляет приведение прямого произведения. Согласно (П2.125),

$$C_{\alpha\beta}^{-1} \left(\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)} \right) C_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \boxed{\Gamma^{(\tau_1)}} & & & & \\ & \boxed{\Gamma^{(\tau_2)}} & & & \\ & & \dots & & \\ & & & \boxed{\Gamma^{(\tau_m)}} & \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.147})$$

Строки $C_{\alpha\beta}$ матрицы нумеруются индексами i, k , совокупность которых пробегает $f_\alpha f_\beta$ значений, а столбцы – индексами a, τ и t . Для большинства групп, встречающихся в физике, коэффициенты матрицы Клебша–Гордана могут быть выбраны вещественными, так что для ее матричных элементов справедливы следующие соотношения ортогональности:

$$\begin{aligned} \sum_{a,\tau,t} \langle \alpha i, \beta k \mid a\tau t \rangle \langle \alpha \bar{i}, \beta \bar{k} \mid a\tau t \rangle &= \delta_{i\bar{i}} \delta_{k\bar{k}}, \\ \sum_{i,k} \langle \alpha i, \beta k \mid a\tau t \rangle \langle \alpha i, \beta k \mid \bar{a}\bar{\tau}\bar{t} \rangle &= \delta_{a\bar{a}} \delta_{\tau\bar{\tau}} \delta_{t\bar{t}}. \end{aligned} \quad (\text{П2.148})$$

Для ортогонального преобразования обратная матрица равна транспонированной, поэтому обратное к (П2.146) преобразование есть

$$\psi_i^{(\alpha)} \psi_k^{(\beta)} = \sum_{a,\tau,t} \psi_t^{(a\tau)} \langle a\tau t \mid \alpha i, \beta k \rangle, \quad (\text{П2.146a})$$

или, в матричной форме,

$$\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)} = C_{\alpha\beta} \left(\sum_{a,\tau} \Gamma^{(a\tau)} \right) C_{\alpha\beta}^{-1}. \quad (\text{П2.149})$$

Уравнение (П2.149) эквивалентно равенству для матричных элементов:

$$\Gamma_{i\bar{i}}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{k\bar{k}}^{(\beta)}(R) = \sum_{a,\tau} \sum_{t,\bar{t}} \langle \alpha i, \beta k \mid a\tau t \rangle \Gamma_{t\bar{t}}^{(a\tau)}(R) \langle a\tau \bar{t} \mid \alpha \bar{i}, \beta \bar{k} \rangle. \quad (\text{П2.150})$$

Умножим (П2.150) на $\Gamma_{t_0\bar{t}_0}^{(\tau_0)}(R)^*$ и просуммируем по всем элементам группы. Если представление $\Gamma^{(\tau_0)}$ входит в разложение (П2.142) только один раз, то сумма по $a\tau$ в (П2.150) состоит из единственного слагаемого с τ_0 , и использование соотношения ортогональности (П2.128) приводит к уравнению

$$\langle \alpha i, \beta k \mid \tau_0 t_0 \rangle \langle \tau_0 \bar{t}_0 \mid \alpha \bar{i}, \beta \bar{k} \rangle = (f_{\tau_0}/g) \sum_R \Gamma_{i\bar{i}}^{(\alpha)}(R) \Gamma_{k\bar{k}}^{(\beta)}(R) \Gamma_{t_0\bar{t}_0}^{(\tau_0)}(R)^*. \quad (\text{П2.151})$$

Уравнение (П2.151) может быть использовано для вычисления коэффициентов Клебша–Гордана, если известны матричные элементы неприводимых представлений группы. Если неприводимое представление входит в (П2.142) более одного раза, то матрица коэффициентов Клебша–Гордана определена с точностью до унитарного преобразования.

Как следует из определения коэффициентов Клебша–Гордана,

$$\langle \alpha i, \beta k \mid \tau t \rangle \equiv 0$$

для всех $\Gamma^{(\tau)}$, не входящих в разложение прямого произведения $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$.

Регулярное представление

Пусть ψ_0 – некоторая функция координат, не обладающая свойствами симметрии по отношению к операциям группы \mathbf{G} . Действие на ψ_0 g элементов группы порождает g линейно независимых функций

$$\psi_R = R\psi_0. \quad (\text{П2.152})$$

Функции ψ_R переводятся одна в другую при действии операций группы

$$Q\psi_R = QR\psi_0 = P\psi_0 \equiv \psi_P. \quad (\text{П2.153})$$

Функции (П2.152), таким образом, образуют g -мерный базис представления группы \mathbf{G} . Это представление называют *регулярным представлением*. Согласно (П2.153), матрицы регулярного представления, за исключением матрицы тождественного преобразования, E , имеют нулевые диагональные матричные элементы. Тожественное преобразование всегда задается единичной матрицей. Отсюда следует, что характеры регулярного представления равны

$$\chi(E) = g, \quad \chi(R) = 0 \quad \text{для } R \neq E. \quad (\text{П2.154})$$

Подставляя (П2.154) в (П2.136) и учитывая, что для любого представления $\chi^{(\alpha)}(E) = f_\alpha$, находим

$$a^{(\alpha)} = (1/g)(gf_\alpha) = f_\alpha,$$

то есть число раз, с которым каждое неприводимое представление входит в разложение регулярного, равно размерности данного неприводимого представления.

Запишем выражение (П2.135) для характера приводимого представления через входящие в него неприводимые для случая $R = E$:

$$\sum_{\beta} a^{(\beta)} f_{\beta} = f_{\Gamma}.$$

Если приводимое представление является регулярным, то $f_{\Gamma} = g$ и $a^{(\beta)} = f_{\beta}$. В результате приходим к соотношению

$$\sum_{\beta} f_{\beta}^2 = g. \quad (\text{П2.155})$$

Таким образом, мы доказали уже использованное ранее свойство:

Сумма квадратов размерностей всех неприводимых представлений группы равна ее порядку.

Отметим, что для построения регулярного представления необязательно использовать базисные функции (П2.152). Элементы группы сами по себе могут рассматриваться как базис. Знания таблицы умножения группы достаточно для того, чтобы выписать все матрицы регулярного представления.

Построение базисных функций неприводимых представлений

Рассмотренное в предыдущем разделе регулярное представление определено на базисе из g линейно независимых функций (П2.152). Разложение регулярного представления на неприводимые компоненты содержит все неприводимые представления группы. Покажем, что это разложение осуществляется составлением следующих линейных комбинаций базисных функций ψ_R :

$$\psi_{ik}^{(\alpha)} = (f_\alpha/g) \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \psi_R, \quad (\text{П2.156})$$

где $\Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)$ – матричный элемент неприводимого представления $\Gamma^{(\alpha)}$, отвечающий операции R . Суммирование проводится по всем g операциям группы.

Поддействуем произвольной операцией группы Q на функцию (П2.156):

$$Q\psi_{ik}^{(\alpha)} = (f_\alpha/g) \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* QR\psi_0 = (f_\alpha/g) \sum_P \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q^{-1}P)^* P\psi_0. \quad (\text{П2.157})$$

Мы обозначили операцию QR как P и использовали свойство инвариантности суммирования по группе (П2.114). Далее представим матричный элемент произведения как произведение матричных элементов и используем свойство (П2.86) унитарных матриц:

$$\Gamma_{ik}^{(\alpha)}(Q^{-1}P)^* = \sum_l \Gamma_{il}^{(\alpha)}(Q^{-1})^* \Gamma_{lk}^{(\alpha)}(P)^* = \sum_l \Gamma_{li}^{(\alpha)}(Q) \Gamma_{lk}^{(\alpha)}(P)^*. \quad (\text{П2.158})$$

Подставляя (П2.158) в (П2.157), в итоге получаем

$$Q\psi_{ik}^{(\alpha)} = \sum_l \Gamma_{li}^{(\alpha)}(Q) \psi_{lk}^{(\alpha)}. \quad (\text{П2.159})$$

Функция $\psi_{ik}^{(\alpha)}$, таким образом, преобразуется как i -й столбец неприводимого представления $\Gamma^{(\alpha)}$ и множество f_α функций $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ с фиксированным вторым индексом k образует базис неприводимого представления $\Gamma^{(\alpha)}$. Всего можно образовать f_α независимых базисов, отвечающих разным значениям k . Это понятно, поскольку в разложение регулярного представления каждое неприводимое входит столько раз, какова его размерность.

Из формы уравнения (П2.156) следует, что для получения базисной функции представления $\Gamma^{(\alpha)}$ достаточно поддействовать оператором

$$\epsilon_{ik}^{(\alpha)} = (f_\alpha/g) \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R \quad (\text{П2.160})$$

на произвольную функцию ψ_0 . Существует f_α^2 таких операторов, для каждого неприводимого представления. Они образуют f_α наборов, отличающихся

вторым индексом. Любой из этих наборов может быть использован для построения базисных функций неприводимого представления.

Если функция ψ_0 обладает определенными свойствами симметрии по отношению к операциям группы \mathbf{G} , то в некоторых случаях результат действия оператора $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ на нее дает нуль. Найдем результат действия оператора $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ на функцию (П2.156):

$$\begin{aligned}\epsilon_{ik}^{(\alpha)}\psi_{mn}^{(\beta)} &= (f_\alpha/g)\sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R\psi_{mn}^{(\beta)} \\ &= (f_\alpha/g)\sum_l \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* \Gamma_{lm}^{(\beta)}(R)\psi_{ln}^{(\beta)} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{km}\psi_{in}^{(\alpha)}\end{aligned}\quad (\text{П2.161})$$

В этом уравнении использовано равенство (П2.159) и условие ортогональности (П2.128). Действие $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ на базисную функцию неприводимого представления даст либо нуль, либо другую базисную функцию того же представления. Если $i = k$, то применение $\epsilon_{ii}^{(\alpha)}$ к базисной функции $\psi_{in}^{(\alpha)}$ дает те же самую функцию еще раз. Операторы, обладающие такими свойствами, называют *проекционными операторами*. Они удовлетворяют операторному уравнению

$$\epsilon_{ii}^{(\alpha)}\epsilon_{ii}^{(\alpha)} = \epsilon_{ii}^{(\alpha)}.\quad (\text{П2.162})$$

Произвольная функция ψ может быть представлена в виде суммы функций, каждая из которых преобразуется по некоторому неприводимому представлению группы,

$$\psi = \sum_{\alpha,i} \psi_{ii}^{(\alpha)}.\quad (\text{П2.163})$$

Доказательство (П2.163) дано в [8]. Суммирование по индексу α в этом уравнении ведется по всем неприводимым представлениям группы, а суммирование по i – по всем независимым базисам представления $\Gamma^{(\alpha)}$, $i = 1, 2, \dots, f_\alpha$. Функции $\psi_{ii}^{(\alpha)}$ задаются формулой (П2.156) с $i = k$.

Можно доказать [8], что функции, которые преобразуются по разным неприводимым представлениям или по разным столбцам одного и того же представления, взаимно ортогональны. Произвольная функция, таким образом, может быть разложена по набору ортогональных функций $\psi_{ii}^{(\alpha)}$. Функции $\psi_{ii}^{(\alpha)}$ могут быть наглядно представлены как компоненты вектора ψ в пространстве базисных векторов неприводимых представлений группы. Оператор $\epsilon_{ii}^{(\alpha)}$ проектирует вектор ψ в направлении (αi) , то есть выделяет компоненту ψ в этом направлении. Если ψ не содержит таких компонент, результат действия $\epsilon_{ii}^{(\alpha)}$ на ψ равен нулю. Геометрическая интерпретация действия $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ на ψ несколько сложнее. Его можно рассматривать как проектирование предварительно повернутого вектора ψ на направление (αi) . Поворот ориентирует компоненту $\psi_{kk}^{(\alpha)}$ в направлении (αi) . Действие $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ на ψ дает нуль, если ψ не имеет компоненты в направлении (αk) .

П2.2.3 Группа перестановок

Операции с перестановками

Рассмотрим перестановки N целых чисел $1, 2, \dots, N$. Всего существует $N!$ таких перестановок, которые обозначаются как

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & i_3 & \cdots & i_N \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.164})$$

Каждая перестановка может быть представлена в виде произведения коммутирующих циклов (П2.117а). Для этого в качестве двух первых элементов цикла нужно поставить числа 1 и i_1 (П2.164). Затем следует число, в которое переходит i_1 ; процесс продолжается до тех пор, пока мы не доберемся до числа, которое переходит в 1. Аналогичная процедура проделывается для оставшихся элементов, например,

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 2 & 4 & 5 & 1 & 3 & 6 \end{pmatrix} = (124)(35)(6).$$

Цикл, по определению, инвариантен относительно циклической перестановки своих элементов:

$$(i_1 i_2 i_3 \dots i_k) = (i_2 i_3 \dots i_k i_1) = (i_3 \dots i_k i_1 i_2) = \dots$$

Число элементов в цикле называют его *длиной*. Из определения цикла следует, что возводя цикл в степень, равную его длине, получаем тождественную (единичную) перестановку:

$$(i_1 i_2 \dots i_k)^k = I. \quad (\text{П2.165})$$

Отсюда следует, что

$$(i_1 i_2 \dots i_k)^{-1} = (i_1 i_2 \dots i_k)^{k-1}. \quad (\text{П2.166})$$

Цикл из двух элементов называется *транспозицией*. Очевидно, что

$$(i_1 i_2) = (i_1 i_2)^{-1}. \quad (\text{П2.167})$$

При работе с перестановками можно пользоваться следующими правилами:

1. Произведение QPQ^{-1} , где Q и P – произвольные перестановки, является перестановкой, получающейся действием перестановки Q на P (в смысле перестановки, действующей на аргументы в функции P). Например,

$$(13)(35)(13) = (15), \quad (123)(23)(123)^{-1} = (13).$$

2. Произведение двух перестановок не зависит от порядка сомножителей, если они не содержат общих элементов.

3. Два цикла, содержащих общий элемент, могут быть объединены в один, если предварительно поставить этот элемент в конец одного и начало другого цикла, то есть

$$(ik \dots lm)(mn \dots q) = (ik \dots lmn \dots q). \quad (\text{П2.168})$$

Например:

$$(1245)(346) = (5124)(463) = (512463) = (124635).$$

4. Если при перемножении циклов в результирующем цикле окажется несколько общих элементов, то полезно свести его к циклам вида

$$(ik \dots lmi) \equiv (k \dots lm). \quad (\text{П2.169})$$

Произвольный цикл всегда может быть представлен в виде произведения транспозиций. Такое представление, однако, не единственно. Так, например,

$$\begin{aligned} (123 \dots k) &= (12)(23) \dots (k-1 k) \\ &= (1 k)(1 k-1)(1 k-2) \dots (12). \end{aligned}$$

Тем не менее число транспозиций, из которых составлена данная перестановка, всегда имеет определенную четность. Перестановка может быть *четной* или *нечетной* в зависимости от того, четно ли число представляющих ее транспозиций или нечетно.

Нетрудно показать, что любая перестановка может быть представлена как произведение транспозиций вида $(i-1, i)$, где $i-1$ и i – последовательно идущие числа. Например,

$$(245) = (24)(45) = (23)(34)(23)(45).$$

Это обстоятельство играет важную роль в определении явного вида матриц неприводимых представлений группы перестановок (см. [8]).

Классы

В разд. 2.1 было показано, что $N!$ перестановок N объектов удовлетворяют четырём групповым постулатам и, таким образом, образуют группу, которую мы обозначили как π_N . Четные перестановки в π_N сами образуют группу, называемую *знакопеременной*, которая является подгруппой π_N . Помимо этой подгруппы, π_N обладает еще $N-1$ очевидными подгруппами: $\pi_{N-1}, \pi_{N-2}, \dots, \pi_1$.

Все перестановки, связанные соотношением $P_i = QP_jQ^{-1}$, где Q – произвольный элемент π_N , образуют, по определению, класс. Поскольку перестановка QP_jQ^{-1} получается действием Q на P_j (см. предыдущий подраздел), циклическая структура P_i и P_j одинакова, то есть количество циклов и их длина совпадают. Перестановки P_i и P_j отличаются лишь элементами в циклах. Каждый класс π_N , таким образом, характеризуется определенным разбиением N элементов на циклы. Число различных классов определяется числом различных способов разбиения числа N на целые положительные слагаемые,

то есть равно числу различных целочисленных решений (за исключением нуля) уравнения

$$1\nu_1 + 2\nu_2 + \dots + N\nu_N = N. \quad (\text{П2.170})$$

Набор чисел $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N$, который удовлетворяет уравнению (П2.170), однозначно определяет класс группы π_N . Обозначим класс символом $\{1^{\nu_1} 2^{\nu_2} \dots m^{\nu_m}\}$, где ν_k – число циклов длины k , входящих в перестановки класса. Класс $\{1^N\}$ отвечает единичной перестановке. Так, шесть перестановок группы π_3 разбиваются на три класса:

$$\begin{aligned} \{1^3\} &: (1)(2)(3) \equiv I; \\ \{12\} &: (1)(23), (2)(13), (3)(12); \\ \{3\} &: (123), (132). \end{aligned}$$

Группа π_4 содержит пять классов: $\{1^4\}, \{1^2 2\}, \{2^2\}, \{13\}$, и $\{4\}$.

Можно показать [7, 8], что порядок класса дается формулой

$$g_{\{1^{\nu_1} 2^{\nu_2} \dots m^{\nu_m}\}} = (N! / \nu_1! \nu_2! 2^{\nu_2} \dots \nu_m! m^{\nu_m}). \quad (\text{П2.171})$$

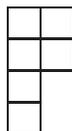
Например, класс $\{1^2 2\}$ группы π_4 содержит $4! / (2!2) = 6$ элементов, а класс $\{13\}$ содержит $4! / 3 = 8$ элементов.

Схемы Юнга и неприводимые представления

Поскольку число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу ее классов, неэквивалентные неприводимые представления π_N , как и классы, определяются различными разбиениями числа N на целые положительные слагаемые. Каждое неприводимое представление характеризуется одним из таких разбиений. Эти разбиения располагают обычно в порядке убывания слагаемых $\lambda^{(i)}$:

$$\lambda^{(i)} + \lambda^{(2)} + \dots + \lambda^{(m)} = N, \quad \lambda^{(1)} \geq \lambda^{(2)} \geq \dots \geq \lambda^{(m)}. \quad (\text{П2.172})$$

Некоторые из $\lambda^{(i)}$ в (П2.172) могут совпадать. Очевидно, что m не может превосходить N . Уравнение (П2.172) может рассматриваться как соотношение, позволяющее найти все возможные разбиения N , и в этом смысле оно полностью эквивалентно (П2.170). Наглядно разбиения (П2.172) могут быть изображены при помощи схем, известных как *схемы Юнга*, в которых каждому числу $\lambda^{(i)}$ сопоставляется строка с числом клеток, равным $\lambda^{(i)}$. Схемы Юнга в дальнейшем будут обозначаться символом $[\lambda] \equiv [\lambda^{(1)} \lambda^{(2)} \dots \lambda^{(m)}]$. Наличие нескольких строк одинаковой длины $\lambda^{(i)}$ будет обозначаться показателем степени, $\lambda^{(i)}$. Например,



$$[\lambda] = [2^2 1^2].$$

Очевидно, что из двух ячеек можно составить только две схемы Юнга:

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \\
 [2] & [1^2]
 \end{array} . \quad (\text{П2.173})$$

Для группы перестановок трех элементов, π_3 , можно построить три схемы Юнга из трех ячеек:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \\
 [3] & [21] & [1^3]
 \end{array} . \quad (\text{П2.174})$$

Группа π_4 имеет пять схем Юнга:

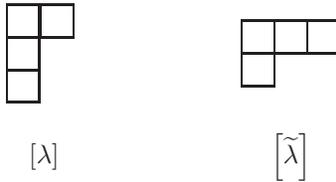
$$\begin{array}{ccccc}
 \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \\
 [4] & [31] & [2^2] & [21^2] & [1^4]
 \end{array} . \quad (\text{П2.175})$$

Каждая схема Юнга $[\lambda]$ однозначно отвечает конкретному неприводимому представлению $\Gamma^{[\lambda]}$ группы π_N . Задание схемы Юнга определяет перестановочную симметрию базисных функций неприводимого представления, то есть определяет поведение базисных функций при перестановке их аргументов. Схема Юнга с единственной строкой отвечает функции, симметричной по всем своим аргументам, а схема с единственным столбцом – полностью антисимметричной функции. Все остальные схемы отвечают промежуточным типам симметрии. Существуют определенные правила, позволяющие найти матрицы неприводимых представлений группы перестановок, исходя из вида соответствующей схемы Юнга. Эти правила особенно просты в случае так называемого стандартного ортогонального представления (представления Юнга–Яманучи), см. [7, 8].

Для каждого стандартного представления $\Gamma^{[\lambda]}$ может быть построено сопряженное (или ассоциированное) представление $\Gamma^{[\bar{\lambda}]}$ той же размерности. Матрицы представления $\Gamma^{[\bar{\lambda}]}$ (P) отличаются от матриц стандартного представления $\Gamma^{[\lambda]}$ (P) на множитель $(-1)^p$, где p – четность перестановки, а именно, $\Gamma_{rt}^{[\bar{\lambda}]}(P) = (-1)^p \Gamma_{rt}^{[\lambda]}(P)$.

Простейшим примером сопряженных представлений являются определенные выше симметричное и антисимметричное представления. Первому из них отвечает схема Юнга $[N]$, а второму – схема $[1^N]$. Схема Юнга $[1^N]$ получается из $[N]$ заменой строки столбцом. В общем случае можно показать, что

для представления, которому отвечает схема Юнга $[\lambda]$, сопряженным является представление, которому отвечает так называемая дуальная схема Юнга $[\tilde{\lambda}]$, получаемая из $[\lambda]$ заменой строк на столбцы и наоборот. Например:



Построение функций, обладающих перестановочной симметрией

В разделе 2.2 было показано, что для любой конечной группы базисные функции неприводимого представления могут быть получены действием операторов (П2.160) на некоторую произвольную функцию. Базисные функции неприводимых представлений $\Gamma^{[\lambda]}$ группы перестановок π_N могут быть построены при помощи так называемых нормализованных операторов Юнга¹⁾ [8, 9]:

$$\omega_{rt}^{[\lambda]} = \sqrt{\frac{f_\lambda}{N!}} \sum_P \Gamma_{rt}^{[\lambda]}(P) P, \tag{П2.176}$$

где суммирование по P пробегает все $N!$ перестановок группы π_N , $\Gamma_{rt}^{[\lambda]}(P)$ – матричные элементы, а f_λ – размерность неприводимого представления $\Gamma^{[\lambda]}$.

Оператор $\omega_{rt}^{[\lambda]}$ отличается от $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ отсутствием знака комплексного сопряжения у матричного элемента (поскольку все матрицы представления $\Gamma^{[\lambda]}$ действительны) и множителем перед суммой. Этот множитель выбран так, чтобы действие оператора (П2.176) на несимметризованное произведение ортогональных одночастичных функций φ_a

$$\Phi_0 = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \tag{П2.177}$$

давало нормированную функцию

$$\Phi_{rt}^\lambda = \omega_{rt}^{[\lambda]} \Phi_0 = \sqrt{\frac{f_\lambda}{N!}} \sum_P \Gamma_{rt}^{[\lambda]}(P) P \Phi_0, \tag{П2.178}$$

преобразующуюся по представлению $\Gamma^{[\lambda]}$. Функция $\Phi_{rt}^{[\lambda]}$ преобразуется по r -ому столбцу неприводимого представления $\Gamma^{[\lambda]}$, а множество f_λ функций $\Phi_{rt}^{[\lambda]}$ с фиксированным вторым индексом t образует базис неприводимого представления $\Gamma^{[\lambda]}$. Можно построить одновременно f_λ независимых базисов, отвечающих различным значениям t . Это понятно, поскольку $N!$ функций $P\Phi_0$ образуют базис регулярного представления π_N , а в разложение регулярного

¹⁾ Операторы (П2.176) не следует путать с операторами, симметризирующими строки и антисимметризирующими столбцы схемы Юнга, которые также часто называют операторами Юнга [7].

Для представления $\Gamma^{[21]}$ построено два независимых базиса: $(\Phi_{11}^{[21]}, \Phi_{21}^{[21]})$ и $(\Phi_{12}^{[21]}, \Phi_{22}^{[21]})$, что и следовало ожидать, поскольку размерность $\Gamma^{[21]}$ равна 2, а мы осуществляем разложение регулярного представления.

Таблица характеров групп перестановок с π_3 до π_8 и матрицы ортогональных неприводимых представлений групп с π_3 по π_6 приведены в приложениях 4 и 5 работы [8].

П2.2.4 Группы линейных преобразований.

Группа трехмерных вращений

Определение

В предшествующем разделе мы рассматривали *дискретные группы*, то есть такие, элементы которых образуют дискретное множество. Элементы дискретного множества всегда можно перенумеровать целыми положительными числами. Существует, однако, большой класс групп, чьи элементы образуют *непрерывное множество*. Каждый элемент характеризуется набором параметров, которые могут изменяться непрерывно. Такие группы называются *непрерывными группами*.

Каждому элементу G_a дискретной группы можно формально сопоставить значение некоторого параметра a . Параметр, отвечающий произведению двух элементов $G_c = G_a G_b$, равен c . Дискретная функция

$$c = \psi(a, b), \quad (\text{П2.179})$$

ставящая значение параметра произведения c в соответствие со значениями параметров a и b , определяет таблицу умножения группы. Таким образом, все элементы дискретной группы могут быть описаны заданием одного параметра, который принимает g дискретных значений. В случае непрерывных групп функция (П2.179) становится непрерывной функцией своих аргументов, а число параметров, характеризующих элемент группы, становится произвольным, в том числе и бесконечным.

В дальнейшем мы будем рассматривать группы линейных преобразований n -мерного векторного пространства, характеризующихся конечным числом параметров. Эти группы являются частным случаем *групп Ли*. Группа преобразований

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{П2.180})$$

для которых функции аналитичны по параметрам a_k , известны в литературе как *r -параметрические группы Ли*.

Последовательно применение двух преобразований

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r)$$

и

$$x''_i = f_i(x'_1, \dots, x'_n; b_1, \dots, b_r)$$

эквивалентно третьему

$$x_i'' = f_i(x_1, \dots, x_n; c_1, \dots, c_r),$$

параметры которого являются функциями первых двух преобразований:

$$c_k = \psi_k(a_1, \dots, a_r; b_1, \dots, b_r), \quad k = 1, \dots, r. \quad (\text{П2.181})$$

Преобразования (П2.180) также должны удовлетворять трем остальным групповым постулатам.

Основные принципы и теоремы, установленные в разделе 2.1 и 2.2 для дискретных групп, могут быть непосредственно обобщены на случай непрерывных групп. Только утверждения, базирующиеся на конечности порядка группы, теряют свой смысл (например, утверждения, что размерности неприводимых представлений являются делителями порядка группы). Поскольку имеется непрерывный набор элементов группы, каждое неприводимое представление состоит из непрерывного множества матриц. Число неэквивалентных неприводимых представлений бесконечно, хотя они образуют дискретную последовательность, в которой размерности отдельных неприводимых представлений конечны, то есть число базисных функций, преобразующихся друг в друга под действием операций группы, конечно¹⁾.

Для непрерывных групп суммирование по элементам группы заменяется интегрированием по области изменения параметров. Элемент объема при интегрировании выбирается так, чтобы интеграл от произвольной непрерывной функции параметров группы был бы инвариантен относительно любого преобразования группы. Такое интегрирование называют *инвариантным*.

Рассмотрим векторное пространство размерности n . Подвергнем его линейному преобразованию с матрицей A . Каждый вектор \mathbf{x} пространства переходит в новый вектор \mathbf{x}' с компонентами

$$x'_i = \sum_{k=1}^n a_{ik} x_k. \quad (\text{П2.182})$$

Линейное преобразование называется *невырожденным*, если определитель матрицы преобразования отличен от нуля. Множество всех невырожденных преобразований n -мерного пространства образует группу, известную как *общая линейная группа* и обозначаемую \mathbf{GL}_n . Произведение двух линейных преобразований также является линейным преобразованием, матрица которого является произведением матриц преобразований-сомножителей. Поскольку определитель преобразования отличен от нуля, для каждого преобразования A существует обратное A^{-1} ; последовательное применение этих двух преобразований дает тождественное преобразование. Наконец, выполняется правило ассоциативности.

¹⁾ Последнее справедливо только для *компактных* непрерывных групп [10], к которым принадлежат практически все группы, используемые в физических приложениях (за исключением группы Лоренца).

Поскольку каждое линейное преобразование определяется своей матрицей, эти матрицы образуют n -мерное представление группы \mathbf{GL}_n . Вообще говоря, матрицы преобразования комплексны, и для того, чтобы охарактеризовать преобразование, нужно задать $2n^2$ действительных параметров.

Если мы ограничимся рассмотрением унитарных преобразований, то придем к *группе унитарных преобразований* n -мерного пространства, обозначаемую символом \mathbf{U}_n . Элементы матриц такого преобразования удовлетворяют условиям унитарности (П2.84), которые задают n^2 соотношений для $2n^2$ параметров, так что число независимых параметров равно n^2 . Каждый элемент унитарной группы, таким образом, определяется заданием n^2 действительных параметров.

Унитарные преобразования с единичным определителем образуют *группу унитарных унимодулярных преобразований*, которая обозначается как \mathbf{SU}_n (обозначение связано с другим названием этой группы – *специальная унитарная группа*). Каждое преобразование из группы \mathbf{SU}_n задается значениями $n^2 - 1$ действительных параметров.

Множество всех вещественных унитарных преобразований, то есть все ортогональные преобразования, образуют подгруппу унитарной группы, называемую *ортогональной группой* \mathbf{O}_n . Условия ортогональности (П2.91) дают $n + \frac{1}{2}n(n - 1)$ уравнений для n^2 параметров матрицы.

Таким образом, элементы ортогональной группы определяются заданием $n(n - 1)/2$ параметров. Поскольку определитель матрицы равен определителю транспонированной матрицы, то, как следует из уравнения (П2.90), квадрат определителя ортогонального преобразования равен единице, так что сам определитель может принимать только два значения: $+1$ и -1 . Ортогональное преобразование с определителем, равным 1 , соответствует *вращению пространства* вокруг начала координат. Ортогональное преобразование с определителем, равным -1 , является комбинацией вращения и *инверсии пространства* относительно начала координат.

Если ограничиться ортогональными преобразованиями с единичным определителем, то мы приходим к *группе вращений* n -мерного пространства \mathbf{R}_n . Для $n = 3$ группа \mathbf{R}_n является группой вращения трехмерного пространства, \mathbf{R}_3 , которая широко используется в физике.

Всякая подгруппа ортогональной группы называется *точечной группой*. Группа вращений \mathbf{R}_3 является непрерывной точечной группой. Конечные точечные группы, элементы которых являются комбинациями поворотов на заданные углы и отражений в плоскостях, используются при изучении молекул и кристаллов.

Различные точечные группы классифицированы в разделе П2.2.5.

Если группы линейных преобразований, описанных выше, упорядочить по включению, придем к следующей схеме:

$$\mathbf{GL}_n \supset \mathbf{U}_n \supset \left(\begin{array}{c} \mathbf{O}_n \\ \mathbf{SU}_n \end{array} \right) \supset \mathbf{R}_n.$$

Неприводимые представления группы \mathbf{R}_3

Как следует из квантовой механики (см., например, [11], гл. 4), собственные функции операторов углового момента удовлетворяют следующим уравнениям на собственные значения:

$$\begin{aligned} J^2 \psi_m^{(j)} &= j(j+1) \psi_m^{(j)}, \\ J_z \psi_m^{(j)} &= m \psi_m^{(j)}, \\ (J_x + iJ_y) \psi_m^{(j)} &= [(j-m)(j+m+1)]^{1/2} \psi_{m+1}^{(j)}, \\ (J_x - iJ_y) \psi_m^{(j)} &= [(j+m)(j-m+1)]^{1/2} \psi_{m-1}^{(j)}, \end{aligned} \quad (\text{П2.183})$$

где j принимает только целые или полуцелые значения,¹⁾ и для данного j m может принимать $2j+1$ значений в пределах $|m| \leq j$:

$$m = j, \quad j-1, \dots, \quad -j. \quad (\text{П2.184})$$

Таким образом, существует $2j+1$ независимых функций $\psi_m^{(j)}$.

Когда j целое, $j = \ell$, собственные функции уравнений (П2.183) – сферические гармоники $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$, хорошо известные в математической физике [12]

$$\psi_m^{(l)} = Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m i^l \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}, \quad (\text{П2.185})$$

где $P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенные функции Лежандра

$$P_l^m(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \sin^m \theta \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l. \quad (\text{П2.186})$$

Для отрицательных m

$$Y_{l, -|m|} = (-1)^m Y_{l|m|}^*. \quad (\text{П2.187})$$

Операторы углового момента определяют изменение функции при бесконечно малых поворотах. Из уравнения (П2.183) следует, что функции $\psi_m^{(j)}$ при фиксированном j преобразуются друг через друга при бесконечно малых поворотах. Оператор конечного поворота на угол α вокруг оси, направленной вдоль произвольного единичного вектора \mathbf{n} , также может быть выражен через операторы углового момента [16]

$$R_{\mathbf{n}, \alpha} = \exp(i\alpha \mathbf{n} \cdot \mathbf{J}). \quad (\text{П2.188})$$

Для того чтобы найти результат действия оператора (П2.188) на функцию координат, необходимо записать его в виде степенного ряда и определить результат действия каждого слагаемого на функцию. Поскольку оператор конечного поворота может быть выражен через операторы углового момента,

¹⁾ Это справедливо только в отсутствие внешнего электромагнитного поля. Если же векторный потенциал поля отличен от нуля, то условие квантования углового момента меняется и ограничения на j теряют силу [13–15].

функции $\psi_m^{(j)}$ также преобразуются друг через друга при конечных вращениях, то есть

$$R_{\mathbf{n},\alpha}\psi_m^{(j)} = \sum_{m'} \mathbf{D}_{m'm}^{(j)}(R_{\mathbf{n},\alpha})\psi_{m'}^{(j)} \quad (\text{П2.189})$$

где коэффициенты $\mathbf{D}_{m'm}^{(j)}(R_{\mathbf{n},\alpha})$ образуют матрицу, отвечающую повороту на угол α вокруг оси \mathbf{n} . Таким образом, $2j + 1$ функций $\psi_m^{(j)}$ образуют $(2j + 1)$ -мерный базис представления группы вращений \mathbf{R}_3 . Можно показать, что это представление, обычно обозначаемое как $D^{(j)}$, неприводимо [16]. Его матричные элементы удовлетворяют условию ортогональности, в котором вместо суммирования, как это было в случае конечных групп, фигурирует инвариантное интегрирование. Элемент объема для \mathbf{R}_3 равен $d\tau_R = \sin \beta \, d\beta \, d\alpha \, d\gamma$, где α, β и γ – углы Эйлера [16]. В результате получаем

$$\int \mathbf{D}_{m\mu}^{(j)}(R)^* \mathbf{D}_{m'\mu'}^{(j)}(R) \, d\tau_R = [8\pi^2 / (2j + 1)] \delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{\mu\mu'}.$$

Явный вид матриц представления $\mathbf{D}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$, выраженных через эйлеровы углы, был получен Вигнером [17].

Несложно найти характер класса, отвечающего повороту на угол α . Поскольку классы \mathbf{R}_3 задаются только углом поворота и не зависят от оси поворота, выберем ось z в качестве оси вращения. Оператор поворота (П2.188), таким образом, приобретет вид

$$R_{z,\alpha} = e^{i\alpha J_z}. \quad (\text{A2.188a})$$

Для того чтобы найти результат действия этого оператора на функцию $\psi_m^{(j)}$, разложим экспоненту в ряд и учтем, что

$$\mathbf{J}_z^k \psi_m^{(j)} = m^k \psi_m^{(j)},$$

то есть в каждом слагаемом ряда оператор заменяется собственным значением. Таким образом получаем

$$R_{z,\alpha}\psi_m^{(j)} = e^{im\alpha}\psi_m^{(j)}. \quad (\text{A2.188b})$$

Матрица поворота $R_{z,\alpha}$ оказывается диагональной и ее характер в представлении $D^{(j)}$ задается как

$$\begin{aligned} \chi^{(j)}(\alpha) &= \sum_{m=-j}^j e^{im\alpha} = \frac{e^{i(j+1)\alpha} - e^{-ij\alpha}}{e^{i\alpha} - 1} \\ &= \frac{\sin(j + 1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)}. \end{aligned} \quad (\text{П2.190})$$

Из этой формулы следует, что

$$\chi^{(j)}(-\alpha) = \chi^{(j)}(\alpha).$$

Два поворота на равные углы, но выполненные в противоположных направлениях принадлежат одному классу, то есть класс характеризуется абсолютным значением угла поворота.

Множество поворотов вокруг фиксированной оси образует двумерную группу вращений \mathbf{R}_2 . Эта группа абелева, и все ее неприводимые представления одномерны. $2j + 1$ базисных функций неприводимого представления $\mathbf{D}^{(j)}$ группы \mathbf{R}_3 принадлежат различным неприводимым представлениям группы \mathbf{R}_2 , каждое из которых характеризуется своим значением m .

Можно показать [16], что матричные элементы представлений $\mathbf{D}^{(j)}$ для целого j пропорциональны сферическим гармоникам:

$$\begin{aligned} D_{m'0}^{(l)}(\alpha, \beta, 0) &= \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm'}(\beta, \alpha), \\ D_{0m}^{(l)}(0, \beta, \gamma) &= (-1)^m \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm}(\beta, \gamma) \end{aligned} \quad (\text{П2.191})$$

где α, β и γ – углы Эйлера. В связи с этим матричные элементы $\mathbf{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$ называют *обобщенными сферическими гармониками* j -го порядка.

Приведение прямого произведения двух неприводимых представлений группы \mathbf{R}_3

Построим прямое произведение двух неприводимых представлений $\mathbf{D}^{(j_1)} \times \mathbf{D}^{(j_2)}$. Полученное представление имеет размерность $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ и является приводимым. Произведения базисных функций индивидуальных представлений, $\psi_{m_1}^{(j_1)} \psi_{m_2}^{(j_2)}$, образуют базис этого представления. Можно показать, что разложение имеет следующий вид [11,16]:

$$\mathbf{D}^{(j_1)} \times \mathbf{D}^{(j_2)} \doteq \mathbf{D}^{(j_1+j_2)} + \mathbf{D}^{(j_1+j_2-1)} + \dots + \mathbf{D}^{(|j_1-j_2|)}. \quad (\text{П2.192})$$

Каждое неприводимое представление $\mathbf{D}^{(j)}$ встречается в разложении только один раз, допустимые значения j лежат на отрезке

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 + j \text{ — целое.} \quad (\text{П2.193})$$

Если построить треугольник с периметром, являющимся целым числом, и сторонами с длинами j_1, j_2 и j , то условие, что эти стороны будут удовлетворять треугольнику, будет в точности (П2.193). Уравнение (П2.193) называется правилом треугольника с целым периметром и обозначается $\Delta(j_1, j_2, j)$.

Линейное преобразование базисных функций приводимого представления к базисным функциям неприводимых представлений, входящих в разложение (П2.192), осуществляется при помощи матрицы коэффициентов Клебша–Гордана (см. П2.146).

$$\psi_m^{(j)} = \sum_{m_1, m_2} \psi_{m_1}^{(j_1)} \psi_{m_2}^{(j_2)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle. \quad (\text{П2.194})$$

Коэффициенты Клебша–Гордана $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle$ не равны нулю, только если выполнено $m_1 + m_2 = m$ и условие (П2.193). Суммирование по m_2 в (П2.194) является формальным, поскольку $m_2 = m - m_1$. Коэффициенты $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle$ удовлетворяют соотношению ортогональности (П2.148). Различные явные выражения коэффициентов Клебша–Гордана через параметры j_1, j_2, j, m_1 и m_2 можно найти в [18–21].

Вместо коэффициентов Клебша–Гордана часто пользуются более симметричными коэффициентами, называемыми $3j$ -символами. $3j$ -символы записываются в виде двухрядных матриц

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.195})$$

Они связаны с коэффициентами Клебша–Гордана следующим уравнением:

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle = (-1)^{-j_1 + j_2 - m} (2j + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix}. \quad (\text{П2.196})$$

$3j$ -символы инвариантны относительно любой четной перестановки столбцов и умножаются на $(-1)^{j_1 + j_2 + j_3}$ при любой нечетной перестановке.

П2.2.5 Точечные группы

Элементы симметрии и операции симметрии

Согласно нашей классификации групп линейных преобразований векторного пространства (разд. 2.4), каждая подгруппа группы ортогональных преобразований называется *точечной группой*. Группа вращений трехмерного пространства, рассмотренная в предыдущем разделе, относится, следовательно, к точечным группам. Название “точечные” эти группы получили потому, что входящие в них преобразования оставляют неподвижной по крайней мере одну точку пространства (начало координат). Действительно, все ортогональные преобразования сводятся к комбинации двух типов преобразований: вращений и отражений в плоскостях, проходящих через начало координат. Точка пространства, отвечающая началу координат, остается, таким образом, неподвижной.

Говорят, что тело обладает симметрией некоторой точечной группы, если оно совмещается само с собой под действием преобразований данной группы. Преобразования точечной группы в этом случае совпадают с преобразованиями симметрии тела. Необходимым условием, чтобы тело было симметричным, является наличие у него осей и плоскостей, преобразования относительно которых совмещают тело само с собой. Такие оси и плоскости принято называть *элементами симметрии*. Каждый элемент симметрии порождает соответствующие преобразования симметрии, которые называют обычно *операциями симметрии*.

Если тело при повороте на угол 2π вокруг некоторой оси совпало само с собой n раз, то ось называется *осью симметрии n -го порядка* и обозначается

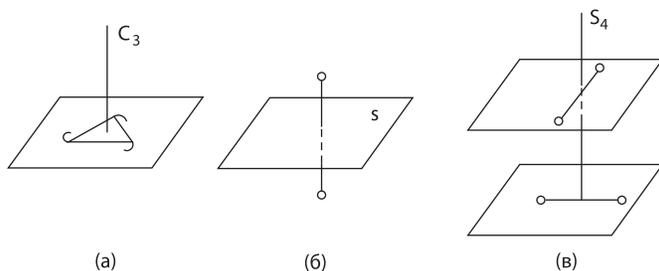


Рис. П2.5. Элементы симметрии.

C_n (рис. П2.5а). Наименьший угол поворота, при котором тело совмещается само с собой, равен $2\pi/n$. Эту операцию обозначают символом C_n , как и ось поворота. Последовательность k поворотов на угол $2\pi/n$, то есть поворот на угол $2\pi k/n$, обозначают C_n^k . Операция C_n , повторенная n раз, очевидно эквивалентна тождественному преобразованию. Последнее принято обозначать символом E , то есть

$$C_n^n = E.$$

Другими возможными элементами симметрии являются *плоскости симметрии*, а соответствующая операция симметрии – отражение тела в этой плоскости. Равносторонний треугольник с маленькими хвостиками у вершин, показанный на рис. П2.5,а, не имеет плоскостей симметрии, кроме тривиальной – плоскости треугольника. Гантель на рис. П2.5,б очевидно симметрична относительно отражения в плоскости, перпендикулярной ее перемычке и проходящей через ее середину. Плоскость симметрии обозначается символом σ . Плоскость, перпендикулярная оси C_n , обозначается как σ_h , а плоскость, содержащая ось C_n – как σ_v (или σ_d ; см. последующее обсуждение). Такие же обозначения приняты и для соответствующих операций симметрии. Очевидно, что

$$\sigma^2 = E.$$

Может оказаться, что тело совпадет само с собой только после последовательного применения двух операций симметрии: поворота на угол $2\pi/n$ и отражения в плоскости, перпендикулярной оси поворота. Такая операция симметрии называется *зеркально-поворотной* и обозначается символом S_n . Порядок, в котором выполняются операции поворота и отражения, несуществен:

$$S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h. \quad (\text{П2.197})$$

На рис. П2.5,в изображена конфигурация их двух скрепленных под углом 90° друг к другу гантелей. Такая конфигурация обладает зеркально-поворотной осью четвертого порядка S_4 .

Таблица П2.3. Правильные многогранники

	Общее число			Максимальный порядок осей C_n
	граней	ребер	вершин	
Тэтраэдр	4	6	4	3
Куб	6	12	8	3
Октаэдр	12	30	20	3
Додекаэдр	12	30	20	3
Икосаэдр	20	30	12	5

Зеркально-поворотная ось является новым элементом только в случае четного n . Если n нечетно, то из (П2.197) следует, что

$$S_{2m+1}^2 = C_{2m+1}^2, \quad S_{2m+1}^{2m} = C_{2m+1}^{2m}, \quad S_{2m+1}^{2m+1} = \sigma_h, \quad (\text{П2.198})$$

то есть имеется независимая ось симметрии $(2m + 1)$ -го порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии. Отметим, что если n четно, то зеркально-поворотная ось S_n одновременно является поворотной осью $C_{n/2}$ -го порядка.

Зеркально-поворотная ось второго порядка эквивалентна наличию у тела *центра симметрии*, расположенного на пересечении оси S_2 и плоскости σ_h . Операция S_2 является *операцией инверсии* относительно центра симметрии и обозначается символом I .

$$I \equiv S_2 = C_2\sigma_h. \quad (\text{П2.199})$$

Операции симметрии обычно не коммутируют. Исключение составляют только следующие операции:

1. Повороты вокруг данной оси.
2. Повороты на угол π вокруг взаимно перпендикулярных осей (результат эквивалентен повороту на угол π вокруг оси, перпендикулярной первым двум).
3. Поворот и отражение в плоскости, перпендикулярной оси поворота (см. (П2.197)).
4. Отражения во взаимно перпендикулярных плоскостях (результатирующая операция есть поворот на угол π вокруг оси, образованной линией пересечения двух плоскостей).

Из (1) и (3) следует, что операция инверсии коммутирует с любой операцией симметрии.

Совокупность операций симметрии данного тела образует его точечную группу симметрии. Группы, обладающие более чем одной осью порядка $n > 2$, описывают симметрию правильных многогранников, см. табл. П2.3. Интересно, что существует только пять правильных многогранников, и все они были известны уже древним грекам. О них писал Платон (427–347 гг. до н.э.).

Элементы симметрии, которыми обладает молекула, определяют конкретную группу, к которой молекула относится. Точечные группы, таким образом, удобно классифицировать по тем элементам симметрии, которые порождают данную группу.

Классификация точечных групп

Существует несколько систем обозначений точечных групп. Мы будем придерживаться обозначений Шёнфлиса. Классификацию начнем с простейших групп, переходя от них к группам с дополнительными элементами симметрии. В заключение рассмотрим непрерывные точечные группы, выделив среди них те, которыми могут обладать молекулы.

А. Дискретные аксиальные точечные группы

Эти группы имеют только одну ось симметрии порядка выше второго¹⁾.

Группы C_n . Имеется единственный элемент симметрии C_n – ось симметрии n -го порядка. Группа C_n состоит из n операций, являющихся вращениями на углы $2\pi k/n$ вокруг оси симметрии. Все операции группы коммутативны, то есть группа абелева. Следовательно, каждая операция группы образует класс, а все неприводимые представления одномерны.

Необходимым условием принадлежности молекулы к группе C_n является отсутствие у нее плоскости симметрии. В качестве примера можно привести дихлорзамещенную молекулу аллена (рис. П2.6,а). Молекула $H_2C=CCl_2$ принадлежит группе C_2 , а молекула H_3C-CCl_3 – группе C_3 , если концевые группы атомов слегка развернуть по отношению друг к другу (равновесные конфигурации обеих молекул обладают более высокой симметрией).

Группы S_{2n} . Имеется зеркально-поворотная ось S_{2n} . Группа S_{2n} абелева и состоит из $2n$ зеркально-поворотных операций S_{2n}^k . Как было показано в предыдущем разделе, зеркально-поворотная ось может быть только четного порядка, поскольку при нечетном порядке она сводится к обычной поворотной оси нечетного порядка и перпендикулярной к ней плоскости. Операция S_2 является операцией инверсии, и группа S_2 состоит всего из двух элементов: E и I . Ее часто обозначают символом C_i . *транс*-Форма молекулы $ClBrHC-CHBrCl$ (рис. П2.6,б) – пример молекулы, обладающей группой S_2 .

Группы C_{nh} . Имеется ось симметрии n -го порядка и перпендикулярная ей плоскость симметрии σ_h . Группа C_{nh} состоит из $2n$ операций, n поворотов C_n^k и n зеркально-поворотных операций $C_n^k\sigma_h$. Все операции группы коммутативны, следовательно существует $2n$ классов. Группа C_{1h} содержит всего два элемента E и σ_h ; эту группу обычно обозначают C_s . Группа C_{nh} , очевидно,

¹⁾ Индекс n в обозначениях точечных групп C_n , D_n , и т. д. показывает порядок главной оси симметрии. Эти обозначения не следует смешивать с обозначением линейных групп GL_n , U_n , и т. д., где индекс n обозначает размерность векторного пространства, на котором задана конкретная группа.

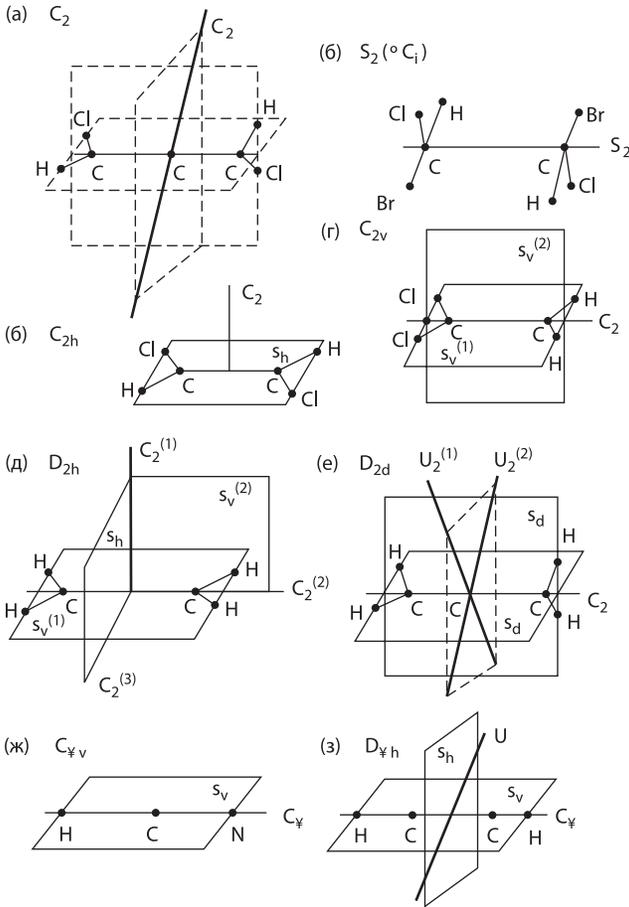


Рис. П2.6. Аксиальные точечные группы.

может быть представлена как прямое произведение групп C_n и C_s , то есть $C_{nh} = C_n \times C_s$. Все группы C_{2mh} обладают центром симметрии. Примерами молекул, обладающих симметрией C_{2h} , служат плоские *транс*-изомеры молекул $C_2H_2Cl_2$ (рис. П2.6,в) и $C_6H_2Cl_2Br_2$.

Группы C_{nv} . Имеется ось симметрии n -го порядка и n плоскостей симметрии, проходящих через ось. Группа C_{nv} состоит из $2n$ элементов, n поворотов C_n^k и n отражений σ_v . Повороты и отражения не коммутируют друг с другом. Благодаря наличию плоскостей σ_v ось симметрии является двусторонней, то есть повороты C_n^k и C_n^{-k} принадлежат одному классу. n отражений принадлежат одному классу лишь в том случае, если n нечетно. Если же $n = 2m$, то операции отражения разбиваются на два класса, по m элементов каждый. Это

происходит потому, что повороты вокруг оси совмещают друг с другом лишь чередующиеся плоскости, соседние плоскости не могут быть совмещены.

Множество молекул относятся к точечной группе C_{nv} . Так, к группе C_{2v} относятся молекулы H_2O , H_2S , SO_2 , NO_2 , *cis*- $C_2H_2Cl_2$ (рис. П2.6,г), H_2CO и др. К группе C_{3v} относятся: NH_3 , PCl_3 , CH_3Cl и др.

Группы D_n . Имеется ось симметрии n -го порядка и n перпендикулярных к ней осей второго порядка; оси второго порядка пересекаются под углом π/n . Группа D_n содержит $2n$ операций: n поворотов C_n^k вокруг вертикальной оси и n поворотов на π вокруг горизонтальных осей, обычно обозначаемых U_2 . Операции группы распадаются на классы аналогично классам группы C_{nv} (группы D_n и C_{nv} изоморфны). Группа D_2 имеет три взаимно перпендикулярные оси второго порядка и обозначается буквой V .

Молекулы, равновесная конфигурация которых характеризуется осями симметрии группы D_n , обладают обычно еще и плоскостями симметрии и поэтому принадлежат к точечным группам более высокой симметрии, чем D_n .

Группы D_{nh} . К системе осей группы D_n добавляется горизонтальная плоскость симметрии, проходящая через систему n осей U_2 . Это приводит к появлению n вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через ось C_n . Группа D_{nh} содержит $4n$ операций: к $2n$ операциям группы D_n добавляется n отражений σ_v и n зеркально-поворотных операций $C_n^k\sigma_h$. Группа D_{nh} может быть представлена как прямое произведение $D_n \times C_s$, поскольку отражение σ_h коммутирует со всеми операциями группы D_n .

Молекула этилена в равновесной геометрии (рис. П2.6,д) — пример молекулы, обладающей группой симметрии D_{2h} . Все плоские молекулы XY_3 относятся к группе симметрии D_{3h} , например BF_3 , а также циклопропан, этан в заслоненной конформации, 1.3.5-трихлорбензол и др. Молекула бензола обладает симметрией группы D_{6h} .

Группы D_{nd} . К системе осей группы D_n добавляется n плоскостей симметрии, которые проходят через ось C_n и делят пополам угол между двумя соседними осями второго порядка. Группа D_{nd} содержит $4n$ операций: $2n$ операций D_n , n отражений σ_d и n зеркально-поворотных операций $\sigma_d U_2$. Зеркально-поворотные операции $\sigma_d U_2$ эквивалентны повороту вокруг оси C_n с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к ней. Ось C_n превращается в зеркально-поворотную ось удвоенного порядка S_{2n} . При нечетном n $D_{2m+1,d} = D_{2m+1} \times C_i$.

Пример молекулы, обладающей группой симметрии D_{2d} , — молекула аллена, плоскости CH_2 групп которой взаимно перпендикулярны (рис. П2.6,е). Молекула этана в шахматной (заторможенной) конформации (угол между группами CH_3 составляет 60°) принадлежит к группе симметрии D_{3d} .

В. Кубические точечные группы

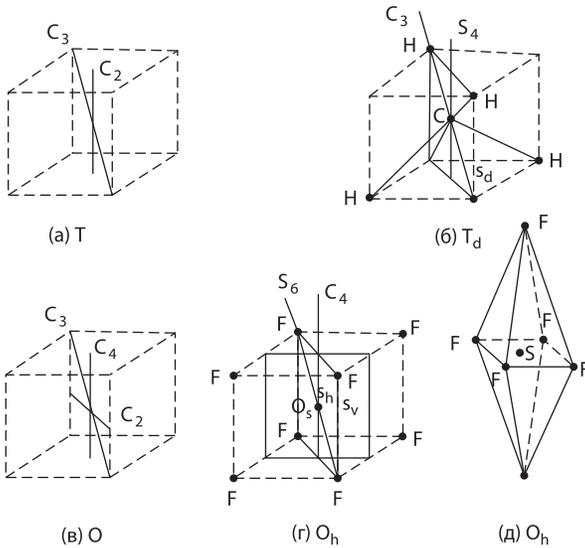


Рис. П2.7. Кубические точечные группы.

Точечные группы этого типа имеют несколько осей симметрии порядка выше второго.

Группы T. Если к группе $D_2 \equiv V$ добавить четыре наклонные оси третьего порядка, повороты вокруг которых переводят оси второго порядка друг в друга, то получим систему осей тетраэдра. Ее удобно изобразить, проводя оси третьего порядка вдоль четырех пространственных диагоналей куба, а оси второго порядка – через центры противоположных граней (рис. П2.7,а). Повороты вокруг этих осей образуют группу, обозначаемую символом **T**. Группа **T** содержит 12 операций, распадающихся на четыре класса: E , три поворота C_2 , четыре поворота C_3 и четыре поворота C_3^2 .

Молекул, равновесные конфигурации которых обладают симметрией точечной группы **T**, не существует. Однако если в молекуле тетраметилметана $C(CH_3)_4$ (принадлежащей к группе более высокой симметрии **T_d**) слегка развернуть метильные группы, данная неравновесная конфигурация будет обладать симметрией **T**.

Группа T_d. К системе осей группы **T** добавляется шесть плоскостей симметрии, каждая из которых проходит через две оси третьего порядка и одну ось второго. Оси второго порядка одновременно являются и зеркально-поворотными осями четвертого порядка. 24 операции группы образуют 5 классов: E , восемь поворотов C_3 и C_3^2 ; шесть отражений σ_d ; шесть зеркально-поворотных операций S_4 , S_4^3 ; и три поворота $C_2 \equiv S_4^2$.

К группе **T_d** принадлежат молекулы, имеющие симметрию тетраэдра: CH_4 (рис. П2.7,б), CCl_4 , P_4 и др.

Группа T_h . К системе осей группы T добавляется центр симметрии. В результате появляются три взаимно перпендикулярные плоскости, каждая из которых проходит через две оси второго порядка. Очевидно, что $T_h = T \times C_i$. Точечная группа T_h , по-видимому, не реализуется как группа симметрии молекулы.

Группа O . Элементами симметрии этой группы являются оси симметрии куба: три оси четвертого порядка и четыре оси третьего порядка (рис. П2.7,в). 24 операции группы распадаются на пять классов: E , восемь поворотов C_3 и C_3^2 , шесть поворотов C_4 и C_4^3 , три поворота C_2^4 вокруг оси четвертого порядка и шесть поворотов C_2 вокруг осей второго порядка.

Молекулы, обладающие системой осей группы O , как правило, имеют дополнительные плоскости симметрии и поэтому принадлежат к группе более высокой симметрии O_h .

Группа O_h . Элементами симметрии данной группы являются все элементы симметрии куба либо правильного октаэдра. К осям симметрии группы O добавляются шесть плоскостей симметрии σ_h , проходящих через противоположные ребра куба и три плоскости симметрии σ_v , проходящих через центр куба, параллельно его граням. Оси C_3 , такими образом, становятся зеркально-поворотными осями S_6 . Группа O_h содержит центр симметрии и может быть представлена как прямое произведение $O_h = O \times C_i$. 48 операций группы распадаются на десять классов, которые получаются из классов группы O при нахождении прямого произведения $O \times C_i$.

Примерами молекул, обладающих точечной симметрией O_h , служат OsF_8 (рис. П2.7,г), SF_6 (рис. П2.7,д) и UF_6 .

Группа I . Эта группа содержит 60 элементов, которые являются чистыми вращениями вокруг осей симметрии икосаэдра или додекаэдра. Имеется 6 осей пятого порядка, 10 осей третьего и 15 осей второго порядка. Молекул, обладающих симметрией I , не существует, поскольку высокосимметричные молекулы обычно имеют дополнительные плоскости симметрии.

Группа I_h . Элементами этой группы являются все элементы симметрии правильного додекаэдра или икосаэдра. Группа I_h имеет центр симметрии и может быть представлена как прямое произведение $I_h = I \times C_i$. Ее 120 элементов разбиваются на 10 классов.

Долгое время считалось, что группа икосаэдра не представляет интереса в физике и химии, поскольку не реализуется в природе. Однако во второй половине прошлого века было обнаружено, что икосаэдр B_{12} встречается в структурах многих соединений бора. Например, был получен стабильный икосаэдрический борогидридный анион $B_{12}H_{12}^{2-}$. Удивительная молекула фуллерена C_{60} также имеет симметрию I_h . Она представляет собой усеченный икосаэдр, см. рис. П2.8.

Этой группой исчерпываются все конечные точечные группы, которыми может обладать конфигурация ядер в молекулах. Размещая рассмотренные

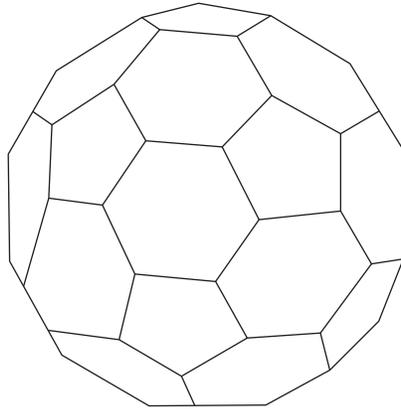
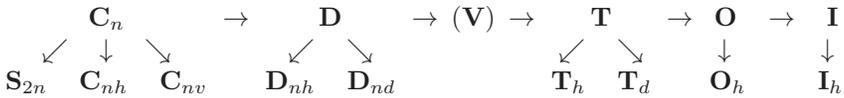


Рис. П2.8. Молекула фуллерена; группа точечной симметрии усеченного икосаэдра (группа I_h).

группы в порядке добавления новых элементов симметрии, можно прийти к следующей схеме:



С. Непрерывные точечные группы

Если в дискретной аксиальной группе порядок оси C_n становится бесконечным, мы приходим к непрерывным аксиальным точечным группам C_∞ , $C_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, D_∞ , и $D_{\infty h}$ (группа $D_{\infty d}$ не может быть определена). Все эти непрерывные группы являются подгруппами группы ортогональных преобразований трехмерного пространства O_3 . Группы C_∞ , $C_{\infty h}$ и D_∞ не реализуются как группы симметрии молекул.

Группа O_3 . Преобразования, принадлежащие данной группе, суть комбинации поворотов вокруг произвольной оси и инверсии. Группа O_3 может быть представлена как прямое произведение трехмерной группы вращений и группы C_i , $O_3 = R_3 \times C_i$.

Классы группы O_3 могут быть получены из классов группы R_3 . Помимо двух классов из одного элемента, содержащих E и I , группа O_3 содержит две бесконечные совокупности классов с непрерывным множеством элементов в каждом из них. Это повороты на угол с абсолютной величиной $|\phi|$ и комбинации поворотов с инверсией. Группа O_3 есть точечная группа симметрии атома.

Группа $C_{\infty v}$. В этой группе имеются ось симметрии C_{∞} и бесконечный набор плоскостей σ_v , проходящих через ось. Группа состоит из непрерывного множества классов, каждый из которых содержит два поворота $C(\phi)$ и $C(-\phi)$, и одного класса, содержащего бесконечное множество операций отражения σ_v .

Все линейные молекулы, не симметричные относительно своей середины, обладают симметрией группы $C_{\infty v}$, например HD, NO, N_2O , HCN (см. рис. П2.6ж).

Группа $D_{\infty h}$. К элементам симметрии группы $C_{\infty v}$ добавляется центр симметрии. Это приводит к появлению плоскости симметрии σ_h и непрерывного множества осей второго порядка U_2 . Группа $D_{\infty h}$ может быть представлена как прямое произведение $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$. Классы группы $D_{\infty h}$ непосредственно получаются из классов группы $C_{\infty v}$.

Группой $D_{\infty h}$ обладают все линейные молекулы, симметричные относительно средней точки. К их числу относятся все двухатомные гомоядерные молекулы, молекулы C_2H_2 (см. рис. П2.6з), C_2N_2 , CO_2 , C_3O_2 и т. д.

Рассмотренные выше точечные группы состоят из поворотов и отражений молекулы как целого. Молекула рассматривается как жесткая конфигурация атомов, фиксированных в равновесных положениях, то есть в *равновесной конфигурации*. Существует, однако, много примеров, когда молекула может иметь несколько равновесных конфигураций, обладающих одинаковой энергией и разделенных конечным потенциальным барьером. Энергия молекулы не изменяется при превращении одной конфигурации в другую. Таким образом, появляются новые элементы симметрии, расширяющие исходную точечную группу. Группы симметрии таких “нежестких” молекул были исследованы Лонге–Хиггинсом [22], см. также [23, 24].

Таблицы характеров точечных групп приведены в большинстве учебников по теории групп и ее приложениям, см. [7, 8, 11, 25]. Матрицы неприводимых представлений наиболее важных точечных групп даны в [8], приложение 2.

П2.2.6 Неприводимые тензорные операторы. Сферические тензоры

Определение

Совокупность f_{α} величин $T_i^{(\alpha)}$ называется *неприводимым тензором* группы линейных преобразований, если при действии операций группы $T_i^{(\alpha)}$ они преобразуются по неприводимому представлению $\Gamma^{(\alpha)}$ этой группы:

$$RT_i^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^{f_{\alpha}} \Gamma_{ki}^{(\alpha)}(R) T_k^{(\alpha)}. \quad (\text{П2.200})$$

Из определения следует, что любой набор базисных функций неприводимого представления можно рассматривать как неприводимый тензор. Так, множество $2j + 1$ сферических функций $Y_{JM}(\theta, \phi)$ является примером неприводимого тензора, который принадлежит неприводимому представлению $D^{(j)}$

группы \mathbf{R}_3 . Декартовы компоненты произвольного вектора \mathbf{A} образуют тензор первого ранга. Однако закон их преобразования под действием трехмерных вращений более сложен, нежели для сферических компонент

$$A_0 = A_z, \quad A_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (A_x \pm iA_y), \quad (\text{П2.201})$$

которые образуют неприводимый тензор представления $\mathbf{D}^{(1)}$. Поэтому при расчете матричных элементов векторных величин на базисных функциях группы \mathbf{R}_3 удобнее использовать сферические компоненты векторов.

Сложение неприводимых тензоров подобно сложению декартовых тензоров (см. разд. 1.6)

$$V_i^{(\alpha)} = T_i^{(\alpha)} + U_i^{(\alpha)}. \quad (\text{П2.202})$$

Однако вместо тензорного умножения или свертки для неприводимых тензоров определена следующая операция:

$$V_t^{(\tau)} = \sum_{i,k} T_i^{(\alpha)} U_k^{(\beta)} \langle \alpha i, \beta k \mid \tau t \rangle. \quad (\text{П2.203})$$

В результате получаются тензоры, которые преобразуются по неприводимому представлению $\Gamma^{(\tau)}$, входящему в разложение прямого произведения $\Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$. Коэффициенты в (П2.203) суть коэффициенты Клебша–Гордана (П2.146).

Тензор, принадлежащий единичному (полносимметричному) представлению группы, ведет себя как скаляр по отношению к операциям данной группы. Необходимым и достаточным условием того, что единичное представление входит в разложение прямого произведения двух представлений является их комплексная сопряженность друг другу, см. (П2.143а). Следовательно, из произведения двух неприводимых тензоров, которые принадлежат разным представлениям, невозможно построить скаляр.

При вычислении матричных элементов любого оператора важно знать, по каким неприводимым представлениям преобразуются отдельные сомножители подынтегрального выражения. Данная информация позволяет непосредственно найти отличные от нуля матричные элементы и сформулировать теоретико-групповые правила отбора. Поэтому удобно записать оператор, входящий в матричный элемент, в виде суммы операторов, каждый из которых преобразуется по определенному неприводимому представлению группы.

Неприводимый тензорный оператор определяется (по аналогии с неприводимым тензором) как набор из f_α величин $T_i^{(\alpha)}$, которые преобразуются по правилу

$$R^{-1} T_i^{(\alpha)} R = \sum_k \Gamma_{ki}^{(\alpha)}(R) T_k^{(\alpha)}. \quad (\text{П2.204})$$

Полезно отметить, что неприводимые тензорные операторы преобразуются под действием операций группы так же, как и неприводимые тензоры. Отличие (П2.204) и (П2.200) состоит в том, что операторы в новом и старом базисах связаны соотношением (П2.79).

Использование неприводимых тензорных операторов значительно облегчает вычисление матричных элементов, поскольку становится возможным использовать целый ряд полезных соотношений, впервые найденных Вигнером [17] и Ракахом (см. [26,27]). Эти соотношения основаны на теореме Вигнера–Экарта.

Теорема Вигнера–Экарта

Рассмотрим матричный элемент неприводимого тензорного оператора $T_t^{(\tau)}$

$$\langle \alpha i | T_t^{(\tau)} | \beta k \rangle, \quad (\text{П2.205})$$

определенного на функциях, преобразующихся по неприводимым представлениям $\Gamma^{(\alpha)}$ и $\Gamma^{(\beta)}$ той же группы, что и представление $\Gamma^{(\tau)}$. Выясним, как ведет себя функция, получающаяся при действии оператора $T_t^{(\tau)}$ на функцию $\psi_k^{(\beta)}$, при преобразованиях операции группы.

$$R \left(T_t^{(\tau)} \psi_k^{(\beta)} \right) = \left(R^{-1} T_t^{(\tau)} R \right) \left(R \psi_k^{(\beta)} \right) = \sum_{t', k'} \Gamma_{t't}^{(\tau)}(R) \Gamma_{k'k}^{(\beta)}(R) \left(T_{t'}^{(\tau)} \psi_{k'}^{(\beta)} \right).$$

Следовательно, функция $T_t^{(\tau)} \psi_k^{(\beta)}$ преобразуется по прямому произведению $\Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\beta)}$, так что она может быть представлена с помощью коэффициентов Клебша–Гордана в виде разложения по базисным функциям неприводимых представлений группы (см. (П2.146а)):

$$T_t^{(\tau)} \psi_k^{(\beta)} = \sum_{a, \mu, m} \Phi_m^{(a\mu)}(\tau\beta) \langle a\mu m | \tau t, \beta k \rangle. \quad (\text{П2.206})$$

В этом уравнении индекс a различает повторяющиеся неприводимые представления, а символы τ и β в аргументе функции Φ указывают, что ее вид зависит от базисных функций прямого произведения. Подставляя (П2.206) в (П2.205), получаем

$$\langle \alpha i | T_t^{(\tau)} | \beta k \rangle = \sum_{a, \mu, m} \langle a\mu m | \tau t, \beta k \rangle \int \psi_i^{(\alpha)*} \Phi_m^{(a\mu)}(\tau\beta) dV. \quad (\text{П2.207})$$

Базисные функции, преобразующиеся по различным неприводимым представлениям или по разным столбцам одного и того же представления, взаимно ортогональны

$$\int \psi_i^{(\alpha)*} \Phi_m^{(a\mu)}(\tau\beta) dV = \delta_{\alpha\mu} \delta_{im} A_a(\alpha, \tau, \beta) \quad (\text{П2.208})$$

где величина $A_a(\alpha, \tau, \beta)$ определяется видом функций $\psi_i^{(\alpha)}$ и $\Phi_m^{(a\mu)}(\tau\beta)$, но не зависит от i и m . Подставляя (П2.208) в (П2.207), приходим к аналитическому выражению теоремы Вигнера–Экарта¹⁾.

$$\langle \alpha i | T_t^{(\tau)} | \beta k \rangle = \sum_a \langle a\alpha i | \tau t, \beta k \rangle A_a(\alpha, \tau, \beta). \quad (\text{П2.209})$$

¹⁾ Эта теорема доказана Вигнером [28] и Экартом [29] для трехмерной группы вращений. Впоследствии Костер [30] распространил ее на произвольную конечную группу, записав ее в виде (П2.209). Таким образом, более правильно называть обобщенное выражение (П2.209) теоремой Вигнера–Экарта–Костера.

Как следует из этого уравнения, зависимость матричного элемента от номера столбца неприводимого представления, по которому преобразуются сомножители подынтегрального выражения, целиком определяется коэффициентами Клебша–Гордана. Наличие этих коэффициентов позволяет сразу получить условия, при которых матричные элементы обращаются в нуль. А именно

Матричный элемент (П2.209) обращается в нуль во всех случаях, когда разложение прямого произведения $\Gamma^{(\tau)} \times \Gamma^{(\beta)}$ на неприводимые компоненты не содержит представления $\Gamma^{(\alpha)}$.

Различные по своей физической природе системы, могут обладать одинаковой симметрией. Матричные элементы, входящие в квантово-механические вычисления таких систем, различаются только множителем A_a , а коэффициенты Клебша–Гордана совпадают. Следовательно, теорема Вигнера–Эккарта позволяет “отделить” свойства симметрии исследуемой системы от ее детальной физической природы.

Операторы, обычно применяемые в квантовой механике, симметричны по всем частицам, например преобразуются по единичному представлению $\Gamma^{[N]}$ группы перестановок (см. разд. 2.3). Поскольку $\Gamma^{[N]} \times \Gamma^{[\lambda]} = \Gamma^{[\lambda]}$, сумма по a в (П2.209) сводится к одному члену. В результате, теорема Вигнера–Эккарта приобретает следующий вид [8]:

$$\begin{aligned} \langle [\lambda_2] r_2 \left| T^{[N]} \right| [\lambda_1] r_1 \rangle &= \langle [\lambda_2] r_2 \mid [N], [\lambda_1] r_1 \rangle \langle [\lambda_2] \parallel T^{[N]} \parallel [\lambda_1] \rangle \\ &= \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \delta_{r_1 r_2} \langle [\lambda_1] \parallel T^{[N]} \parallel [\lambda_1] \rangle \end{aligned} \quad (\text{П2.210})$$

где двойная черта в матричном элементе означает его независимость от таблиц Юнга r , перечисляющих базисные функции. Уравнение (П2.210) является основой хорошо известного квантово-механического правила отбора, согласно которому возмущение, описываемое симметричным оператором, индуцирует переходы только между состояниями с одинаковой перестановочной симметрией.

Сферические тензоры

Как уже было сказано выше, набор $(2l + 1)$ сферических гармоник $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, см. (П2.185), образует неприводимый тензор, принадлежащий представлению группы \mathbf{R}_3 . Неприводимые тензоры группы \mathbf{R}_3 называются *сферическими тензорами*.

В случае группы \mathbf{R}_3 скаляр характеризуется нулевым значением углового момента $J = 0$ и строится из двух сферических тензоров с одним и тем же j . В этом случае коэффициенты Клебша–Гордана определяются уравнением:

$$\langle jm, j - m \mid 00 \rangle = (-1)^{j-m} (2j + 1)^{-1/2}. \quad (\text{П2.211})$$

Подставляя это выражение в (П2.203), из двух сферических тензоров получаем следующий скаляр:

$$V^{(0)} = \frac{(-1)^j}{\sqrt{2j+1}} \sum_m (-1)^m T_m^{(j)} U_{-m}^{(j)}. \quad (\text{П2.212})$$

Выражение (П2.212) без множителя, стоящего перед суммой, называется *скалярным произведением двух сферических тензоров* и обозначается

$$(T^{(j)} \cdot U^{(j)}) = \sum_m (-1)^m T_m^{(j)} U_{-m}^{(j)}. \quad (\text{П2.213})$$

При $j = 1$ это выражение совпадает с обычным скалярным произведением двух векторов, записанных в сферической системе координат.

Теорема Вигнера–Экарта (П2.209) в случае группы \mathbf{R}_3 сводится к одному члену, поскольку разложение прямого произведения (П2.192) не содержит повторяющихся представлений. Таким образом:

$$\langle jm \left| T_k^{(\kappa)} \right| j' m' \rangle = \langle jm \mid \kappa k, j' m' \rangle A(j, \kappa, j'). \quad (\text{П2.214})$$

Вместо величин $A(j, \kappa, j')$, обычно вводят так называемые *приведенные матричные элементы* $\langle j \parallel T^{(\kappa)} \parallel j' \rangle$, которые связаны с $A(j, \kappa, j')$ уравнением

$$A(j, \kappa, j') = \frac{(-1)^{j+\kappa-j'}}{\sqrt{2j+1}} \langle j \parallel T^{(\kappa)} \parallel j' \rangle. \quad (\text{П2.215})$$

Это приводит к следующим двум эквивалентным записям теоремы Вигнера–Экарта, получаемым с использованием коэффициентов Клебша–Гордана или $3j$ -символов:

$$\begin{aligned} \langle jm \left| T_k^{(\kappa)} \right| j' m' \rangle &= (-1)^{j+\kappa-j'} \frac{\langle jm \mid \kappa k, j' m' \rangle}{(2j+1)^{1/2}} \langle j \parallel T^{(\kappa)} \parallel j' \rangle \\ &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & \kappa & j' \\ -m & k & m' \end{pmatrix} \langle j \parallel T^{(\kappa)} \parallel j' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П2.216})$$

Поскольку приведенный матричный элемент не зависит от значений проекций угловых моментов m , k и m' , достаточно найти простейший (с вычислительной точки зрения) матричный элемент $\langle jm \left| T_k^{(\kappa)} \right| j' m' \rangle$ и определить $\langle j \parallel T^{(\kappa)} \parallel j' \rangle$ по формуле (П2.216). Вычислим, например, приведенный матричный элемент оператора углового момента \mathbf{J} . Сферические компоненты вектора углового момента:

$$J_0 = J_z, \quad J_{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{1}{2}} (J_z \pm iJ_y),$$

образуют неприводимый сферический тензор первого ранга. Поскольку $\psi_m^{(j)}$ – собственные функции оператора J_z , то:

$$\langle jm \mid J_z \mid j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} m. \quad (\text{П2.217})$$

С другой стороны, $J_z \equiv T_0^{(1)}$, следовательно, согласно (П2.216):

$$\langle jm | J_z | jm \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} \langle j || J || j \rangle. \quad (\text{П2.218})$$

Входящий в это уравнение $3j$ -символ равен:

$$\begin{pmatrix} j & 1 & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j-m} m}{[j(j+1)(2j+1)]^{1/2}}. \quad (\text{П2.219})$$

Сравнивая (П2.217) и (П2.218), получаем:

$$\langle j || J || j' \rangle = \delta_{jj'} [j(j+1)(2j+1)]^{1/2}. \quad (\text{П2.220})$$

Для скалярного оператора имеем:

$$\langle jm | T^{(0)} | j'm' \rangle = [\delta_{jj'} \delta_{mm'} / (2j+1)^{1/2}] \langle j || T^{(0)} || j \rangle. \quad (\text{П2.221})$$

Матричный элемент скалярного произведения двух сферических тензоров и соответствующий приведенный матричный элемент даются следующими формулами:

$$\begin{aligned} & \langle jm | (T^{(\kappa)} \cdot U^{(\kappa)}) | j'm' \rangle \\ &= [\delta_{jj'} \delta_{mm'} / (2j+1)] \sum_{j''} (-1)^{j-j''} \langle j || T^{(\kappa)} || j'' \rangle \langle j'' || U^{(\kappa)} || j' \rangle, \end{aligned} \quad (\text{П2.222})$$

$$\begin{aligned} & \langle j || (T^{(\kappa)} \cdot U^{(\kappa)}) || j' \rangle \\ &= [\delta_{jj'} / (2j+1)] \sum_{j''} (-1)^{j-j''} \langle j || T^{(\kappa)} || j'' \rangle \langle j'' || U^{(\kappa)} || j' \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П2.223})$$

Множество полезных формул, посвященных сферическим тензорам, приведено в [18–21, 26, 27].

Литература

1. B.W. Lindgren, *Vector Calculus*, McMillan, New York, 1964.
2. D. Lovelock and H. Rund, *Tensors Differential Forms and Variational Principles*, Dover Publ., New York, 1989.
3. D.A. Danielson, *Vectors and Tensors in Engineering and Physics*, Addison-Wesley, Redwood City, California, 1992.
4. J.G. Simmonds, *A Brief on Tensor Analysis*, Springer-Verlag, New York, Second Edition, 1994.
5. G.B. Arfken and H.J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego, Fourth Edition, 1995.
6. Ф.Д. Мурнаган, *Теория представлений групп*. – М.: ИЛ, 1950.

7. М. Хамермеш, *Теория групп и ее приложения к физическим проблемам*. – М.: Мир, 1966.
8. И.Г. Каплан, *Симметрия многоэлектронных систем*. – М.: Наука, 1969.
9. I.G. Kaplan, in *Chemical Group Theory: Introduction and Fundamentals*, eds. D. Bonchev and D.H. Rouvray, Gordon and Breach, London, 1994, pp. 209-254.
10. Л.С. Понтрягин, *Непрерывные группы*. – Гостехиздат, 1954.
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. – М.: Наука, 1974.
12. М. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publ., New York, 1965.
13. G.S. Canright and S.M. Girvin, *Science* **247**, 1197 (1990).
14. F. Wilczek, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1144 (1982); *Ibid*, **49**, 957 (1982).
15. I.G. Kaplan in *"Fundamental World of Quantum Chemistry. A Tribute Volume to the Memory of Per-Olov Lowdin* Eds. E.J. Brandas and E.S. Kryachko, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2003, Vol.1, pp. 183-220.
16. И.М. Гельфанд, Р.А. Минлос, З.Я.Шапиро, *Представления группы вращений и группы Лоренца*. – М.: Физматгиз, 1958.
17. Ю. Вигнер, *Теория групп*. – М. ИЛ, 1961.
18. М.Е. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley & Sons, New York, 1957.
19. A.R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, 1957.
20. А.П. Юцис, И.Б. Левинсон, В.В. Ванагас, *Математический аппарат теории момента количества движения в квантовой механике*. – Вильнюс, 1960.
21. D.M. Brink and G.R. Satchler, *Angular Momentum*, Clarendon Press, Oxford, Third Edition, 1993.
22. H.C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **6**, 445 (1963).
23. Ф.Банкер, П. Йенсен, *Симметрия молекул и спектроскопия*. – М.: Мир, Научный мир, 2004.
24. S.F.A. Kettle, *J. Chem. Educ.* **79**, 258 (2002).
25. C.J. Bradley and A.P. Cracknell, *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups*. Clarendon Press, Oxford, 1972.
26. U. Fano and G. Racah, *Irreducible Tensorial Sets*, Academic Press, New York, 1959.
27. B.R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1963.
28. E. Wigner, *Zs. f. Phys.* **43**, 624 (1927).
29. C. Eckart, *Rev. Mod. Phys.* **2**, 305 (1930).
30. G.F. Koster, *Phys. Rev.* **109**, 227 (1958).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

П3.1 Адиабатическое приближение

Теория межмолекулярных взаимодействий основана на учете квантовой природы электронного и ядерного движений, описываемых уравнением Шрёдингера для системы взаимодействующих молекул. Волновая функция системы, состоящей из двух взаимодействующих молекул A и B , содержащих соответственно n_A и n_B ядер и N_A и N_B электронов, должна удовлетворять стационарному уравнению Шрёдингера

$$H\Psi(R', r') = E\Psi(R', r'), \quad (\text{П3.1})$$

где набор из $3(n_A + n_B)$ ядерных координат обозначен как R' , а набор из $3(N_A + N_B)$ электронных координат — как r' , причем все координаты записаны в лабораторной системе координат. Нерелятивистский оператор Гамильтона рассматриваемой системы представляет собой сумму операторов H_A и H_B , отвечающих гамильтонианам независимых молекул, и оператора кулоновского взаимодействия V_{AB} молекул

$$H = H_A + H_B + V_{AB}. \quad (\text{П3.2})$$

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{n_A} \frac{1}{M_a} \nabla_{R'_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_A} \nabla_{r'_i}^2 - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a|} + \sum_{i < j}^{N_A} \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \sum_{a < b}^{n_A} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|}, \quad (\text{П3.3})$$

где первые два слагаемых суть операторы кинетической энергии ядер и электронов соответственно; третье слагаемое описывает притяжение между ядрами и электронами, а последние два — электрон-электронное и ядер-ядерное отталкивание. Гамильтониан H_B имеет тот же вид, что и представленный формулой (П3.3), а оператор взаимодействия между молекулами записывается в

следующем виде:

$$\begin{aligned}
 V_{AB} = & - \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}'_j - \mathbf{R}'_a|} - \sum_{b=1}^{n_B} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b|} + \\
 & + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \sum_{a=1}^{n_A} \sum_{b=1}^{n_B} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|}. \quad (\text{П3.4})
 \end{aligned}$$

Первые два слагаемых отвечают за кулоновское притяжение между электронами одной молекулы и ядрами другой, а последние два — за электрон–электронное и ядер–ядерное кулоновское отталкивание между молекулами A и B .

Уравнение (П3.1) может быть решено только с использованием приближенных методов. Из молекулярных систем точное решение уравнения Шрёдингера получено только для иона H_2^+ . Фундаментальное упрощение решения уравнения Шрёдингера достигается при разделении ядерного и электронного движений. Рассмотрим этот подход на примере двух взаимодействующих атомов. Для удобства не будем различать электроны атомов A и B и будем их нумеровать от 1 до $N = N_A + N_B$. Гамильтониан (П3.2) записывается в виде:

$$\begin{aligned}
 H = & - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_a} \nabla_{R'_a}^2 + \frac{1}{M_b} \nabla_{R'_b}^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r'_i}^2 - \\
 & - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_a|} + \frac{Z_b e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{R}'_b|} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}'_j|} + \frac{Z_a Z_b e^2}{|\mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b|}. \quad (\text{П3.5})
 \end{aligned}$$

Энергия взаимодействия является функцией, зависящей только от относительного расстояния между ядрами. Следовательно, естественно использование системы координат, связанной с центром масс, поскольку в этом случае отделяется поступательное движение системы как целого. Отделение координат центра масс можно провести различными способами [1]. Для удобства мы будем использовать следующий набор относительных координат [2–4]:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}'_a - \mathbf{R}'_b, \quad \mathbf{r}_i = \mathbf{r}'_i - \frac{M_a \mathbf{R}'_a + M_b \mathbf{R}'_b}{M_a + M_b}. \quad (\text{П3.6})$$

Детальное обсуждение различных способов выбора координатных систем и разделений ядерного и электронного движений проведено Сатклиффом [5].

После отделения движения центра масс гамильтониан относительного движения будет иметь следующий вид:

$$H_{rel} = H_e + K_R, \quad (\text{П3.7})$$

где H_e — гамильтониан, описывающий движение электронов в приближении фиксированных ядер:

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \frac{Z_b e^2}{r_{bi}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_a Z_b e^2}{R}. \quad (\text{ПЗ.8})$$

В уравнении (ПЗ.8) введены обозначения для расстояний между электроном i и ядром A , $r_{ai} = |r_i - R'_a|$, и между электронами i и j , $r_{ij} = |r_i - r_j|$.

Оператор K_R состоит из оператора кинетической энергии относительного движения ядер и так называемого *масс-поляризационного* вклада

$$K_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2(M_a + M_b)} \left[\sum_i \nabla_{r_i}^2 + 2 \sum_{i < j} \nabla_{r_i} \nabla_{r_j} \right] \quad (\text{ПЗ.9})$$

где $\mu = M_a M_b / (M_a + M_b)$ — приведенная масса системы ядер.

В силу того, что масса электронов существенно меньше массы ядер, движение электронов намного быстрее движения ядер, поэтому в первом приближении можно считать, что ядра покоятся, а оператор H_e рассматривать как гамильтониан системы электронов, движущихся в поле фиксированных ядер. Пусть волновая функция $\psi_n(r, R)$ зависит от расстояния R между ядрами как от параметра, а за r обозначен набор из $3N$ координат всех электронов в системе центра масс. Тогда электронная волновая функция должна удовлетворять следующему уравнению Шрёдингера с гамильтонианом (ПЗ.8):

$$H_e \Psi_n(r, R) = E_n(R) \Psi_n(r, R), \quad (\text{ПЗ.10})$$

где энергия n -го электронного состояния $E_n(R)$ является функцией расстояния между ядрами.

Решение уравнения Шрёдингера с полным гамильтонианом относительного движения (уравнение ПЗ.7)

$$H_{rel} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (\text{ПЗ.11})$$

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

$$\Psi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \Psi_n(r, R), \quad (\text{ПЗ.12})$$

где коэффициенты $\chi(R)$ зависят от набора R (или координат относительного движения ядер). Подставив выражение (ПЗ.12) в выражение (ПЗ.11), умножив его на $\psi_n^*(r, R)$, проинтегрировав по r и учтя ортогональность функций $\{\psi_n(r, R)\}$, придем к системе связанных уравнений:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) - E \right] \chi_m(R) = \sum_n W_{mn}(R) \chi_n(R), \quad m = 1, 2, \dots, \quad (\text{ПЗ.13})$$

где оператор $W_{mn}(R)$ имеет следующий вид:

$$W_{mn}(R) = \int \Psi_m^*(r, R) \left[\frac{\hbar^2}{\mu} \nabla_R \Psi_n(r, R) \nabla_R - K_R \Psi_n(r, R) \right] dV_r \quad (\text{П3.14})$$

Система уравнений (П3.13) является точной, но решить ее можно только приближенными методами.

Большое различие масс ядер и электронов обуславливает малость слагаемого $W_{mn}\chi(R)$. Суть адиабатического приближения заключается в разделении движений ядер и электронов. Это можно сделать различными способами. Так, в *приближении Борна–Оппенгеймера* [6] пренебрегают всеми перекрестными членами в правой части уравнении (П3.13). Тогда система уравнений (П3.13) преобразуется к системе несвязанных уравнений Шрёдингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + E_m(R) \right] \chi_{mv}(R) = E_{mv} \chi_{mv}(R), \quad (\text{П3.15})$$

где энергия электронного движения m -го квантового состояния, $E_m(R)$, определяет потенциальную энергию ядерного движения.

Таким образом, в приближении Борна–Оппенгеймера полная волновая функция системы представляется в виде простого произведения:

$$\Psi_{mv}(r, R) = \Psi_m(r, R) \chi_{mv}(R). \quad (\text{П3.16})$$

Каждому m -му электроному состоянию соответствует свой набор ядерных состояний, которые нумеруются квантовым числом ν . Равновесная ядерная конфигурация (в случае двух ядер — равновесное межъядерное расстояние R_0) определяется условием минимума потенциальной энергии $E_m(R)$.

В молекулярной спектроскопии, если смещение ядер от положения равновесия невелико, часто используется *адиабатическое приближение Кондона*. В этом приближении электронная волновая функция вычисляется только для равновесной ядерной конфигурации R_0 и только ядерная волновая функция зависит от межъядерного расстояния R .

$$\Psi_{mv}(r, R) = \Psi_m(r, R_0) \chi_{mv}(R). \quad (\text{П3.17})$$

В *адиабатическом приближении Борна* [7, 8] система уравнений (П3.13) разделяется с сохранением диагональных вкладов $W_{mm}(R)$. В этом случае уравнение (П3.15) заменяется на следующее:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + V_m(R) \right] \chi_{mv}(R) = E_{mv} \chi_{mv}(R), \quad (\text{П3.18})$$

где потенциальная энергия $V_m(R)$ определяется выражением

$$V_m(R) = E_m(R) - W_{mm}(R).$$

Это *налучшее адиабатическое приближение*. Потенциальная энергия $V_m(R)$ называется *межатомным (межмолекулярным) потенциалом* (см.

Таблица П3.1. Вклады в энергию диссоциации основного состояния молекулы H_2 в см^{-1} , $R_0 = 1, 4a_0$

Борн–Оппенгеймеровская электронная энергия [9]	38292,99
Адиабатическая поправка [10]	4,938
Релятивистская поправка [11]	-0,517
Радиационная поправка [11]	0,205
Неадиабатическая поправка $V = 0, J = 0$ [9]	0,499

разд. 1.3). Диагональный член $W_{mm}(R)$ является поправкой к потенциальной энергии, которая обусловлена взаимным влиянием ядерного и электронного движений. Для точных расчетов необходимо учитывать адиабатические поправки.

В табл. П3.1 приведены основные вклады в энергию связывания основного состояния молекулы водорода. Адиабатическая поправка $\Delta E^{ad} = 4,938 \text{ см}^{-1}$, что больше, чем другие поправки, хотя она и составляет всего 0,01% от оценки энергии связи, вычисленной в приближении Борна–Оппенгеймера. Методы вычисления адиабатических поправок для многоэлектронных молекул развиты в работах [12–15].

Согласно данным таблицы П3.1, точность адиабатического приближения в случае основного электронного состояния молекулы водорода очень высока, $\Delta E^{nonad} = 0,5 \text{ см}^{-1}$, а $\Delta E^{nonad}/E_b \approx 10^{-5}$. Но точность адиабатического приближения катастрофически падает в случае вырождения или квазивырождения электронных состояний; слагаемые в правой части уравнения (П3.13) становятся большими и ими уже нельзя пренебречь.

С этим фактом связан большой круг физических и физико-химических проблем, как-то эффект Яна–Теллера [16, 17], неупругие столкновения [18], неадиабатическая молекулярная динамика [19–21] и т. д. (см. обсуждение в разд. 1.3 и ссылки там).

П3.2 Вариационные методы

П3.2.1 Метод самосогласованного поля

Первый эффективный метод приближенного решения многоэлектронного уравнения Шрёдингера в случае атомов был предложен и развит Хартри [22] без учета принципа Паули, то есть без учета перестановочной антисимметрии многоэлектронной волновой функции, и Фоком [23], использовавшим антисимметричную многоэлектронную волновую функцию. Этот метод обычно называется методом *Хартри–Фока* (ХФ), или методом *самосогласованного поля* (ССП). Впоследствии этот подход был обобщен Рутаном для молекул в алгебраической версии МО ЛКАО [24, 25].

В основе приближения Хартри–Фока лежит идея, что каждый электрон движется в некотором «самосогласованном» поле, создаваемом другими элек-

тронами и неподвижными ядрами. Поведение каждого электрона описывается одноэлектронной волновой функцией, называемой *орбиталью*. Обозначим орбиталь как $\phi_m(\mathbf{r})$, где m — набор квантовых чисел, описывающих данное одноэлектронное состояние. Только два электрона могут быть описаны такой орбиталью благодаря двум возможным ориентациям спина электрона. Эти электроны характеризуются соответствующими спиновыми функциями $\eta_\alpha (s_z = \frac{1}{2})$ и $\eta_\beta (s_z = -\frac{1}{2})$. Состояние электронов на орбитали ϕ_m описывается двумя *спин-орбиталями*:

$$\psi_{m\alpha}(x) = \varphi_m(\mathbf{r}) \eta_\alpha(\xi), \quad \psi_{m\beta}(x) = \varphi_m(\mathbf{r}) \eta_\beta(\xi), \quad (\text{П3.19})$$

где x — набор из четырех электронных координат, включая спиновую координату ξ .

Когда в электронной конфигурации все орбитали дважды заняты, то получается *замкнутая оболочка*; в этом случае полный электронный спин системы $S = 0$. Волновая функция, удовлетворяющая принципу Паули и описывающая состояние с замкнутой оболочкой с $S = 0$, может быть представлена в виде определителя Слэтера:

$$\begin{aligned} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \psi_{1\alpha} \psi_{1\beta} \psi_{2\alpha} \dots \psi_{\frac{N}{2}\beta} \right| = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{1\alpha}(1) \psi_{1\alpha}(2) \dots \psi_{1\alpha}(N) \\ \psi_{1\beta}(1) \psi_{1\beta}(2) \dots \psi_{1\beta}(N) \\ \psi_{2\alpha}(1) \psi_{2\alpha}(2) \dots \psi_{2\alpha}(N) \\ \dots \\ \psi_{\frac{N}{2}\beta}(1) \psi_{\frac{N}{2}\beta}(2) \dots \psi_{\frac{N}{2}\beta}(N) \end{vmatrix}, \end{aligned} \quad (\text{П3.20})$$

где $\sqrt{N!}$ — нормировочный множитель, полученный в предположении, что набор $\{\psi_{n\sigma}\}$ ортонормирован, а k в $\psi_{n\sigma}(k)$ — набор четырех координат соответствующего электрона.

Таким образом, метод ССП принадлежит к числу методов одноэлектронного приближения. Адиабатический гамильтониан для N -электронной системы содержит одно- и двухэлектронные слагаемые и в общем виде может быть записан как¹⁾

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i<j} g_{ij}, \quad (\text{П3.21})$$

где

$$\hat{f}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}}, \quad g_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (\text{П3.22})$$

В приближении Хартри–Фока гамильтониан (П3.21) должен быть преобразован к сумме одноэлектронных гамильтонианов, что достигается при применении вариационного принципа

$$\delta E = \delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{П3.23})$$

¹⁾ Здесь операторы X , не сводящиеся к простому умножению, обозначаются как \hat{X} .

с дополнительным условием

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (\text{П3.24})$$

и представлением пробной волновой функции в виде определителя (П3.20). Поскольку уравнение Шрёдингера следует непосредственно из уравнений вида (П3.22) и (П3.23) для точной волновой функции Ψ [26], решение вариационной задачи для волновой функции, представленной в виде определителя Слэтера, должно давать наиболее точную функцию данного приближения.

Выражение для энергии системы, описываемой такой функцией (П3.20), может быть записано, как это показано в различных учебниках, через одноэлектронные интегралы f_n и двухэлектронные кулоновские α_{nm} и обменные β_{nm} интегралы:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{N!} \left\langle \det \left| \varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_{\frac{N}{2}}^2 \right| H \det \left| \varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_{\frac{N}{2}}^2 \right| \right\rangle = \\ &= 2 \sum_n f_n + \sum_{n,m} (2\alpha_{nm} - \beta_{nm}), \end{aligned} \quad (\text{П3.25})$$

где

$$f_n = \left\langle \varphi_n(i) \left| \hat{f}_i \right| \varphi_n(i) \right\rangle, \quad (\text{П3.26})$$

$$\alpha_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(i) \varphi_m(j) \rangle, \quad (\text{П3.27})$$

$$\beta_{nm} = \langle \varphi_n(i) \varphi_m(j) | g_{ij} | \varphi_n(j) \varphi_m(i) \rangle. \quad (\text{П3.28})$$

Все эти выражения записаны для случая, когда гамильтониан не зависит от спиновых взаимодействий, поэтому в уравнении (П3.25) приведена только орбитальная конфигурация, и все интегралы в уравнениях (П3.26)–(П3.28) записаны через орбитали ϕ_n .

Вывод уравнений Хартри–Фока упрощается введением кулоновского $\hat{\alpha}_m$ и обменного $\hat{\beta}_m$ операторов [24], которые определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_m(i) \varphi_n(i) &= \left[\int \varphi_m^*(j) \varphi_m(j) g_{ij} dV_j \right] \varphi_n(i), \\ \hat{\beta}_m(i) \varphi_n(i) &= \left[\int \varphi_m^*(j) \varphi_n(j) g_{ij} dV_j \right] \varphi_m(i). \end{aligned} \quad (\text{П3.29})$$

Используя эти операторы, двухэлектронные кулоновские и обменные интегралы можно представить как одноэлектронные интегралы:

$$\begin{aligned} \alpha_{nm} &= \langle \varphi_n | \hat{\alpha}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\alpha}_n | \varphi_m \rangle, \\ \beta_{nm} &= \langle \varphi_n | \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | \hat{\beta}_n | \varphi_m \rangle, \end{aligned} \quad (\text{П3.30})$$

а выражение (П3.25) для энергии может быть записано в виде

$$E = 2 \sum_n \langle \varphi_n | \hat{f} | \varphi_n \rangle + \sum_{n,m} \langle \varphi_n | 2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m | \varphi_n \rangle. \quad (\text{П3.31})$$

Вариационный принцип (П3.23) с условием (П3.24) сводится к поиску безусловного экстремума функционала

$$J = \sum_n \left\langle \varphi_n \left| 2\hat{f} + \sum_m (2\hat{\alpha}_m - \hat{\beta}_m) \right| \varphi_n \right\rangle - \sum_{n,m} \varepsilon_{nm} \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle, \quad (\text{П3.32})$$

где ε_{nm} — неопределенные множители Лагранжа. Приравнивая нулю первую вариацию этого функционала и учитывая линейную независимость вариаций $\delta\varphi_n^*$ (или $\delta\varphi_n$), можно легко показать, что орбитали, при которых достигается минимум энергии для замкнутой электронной оболочки, должны являться решением уравнений

$$\hat{h}^{HF} (i) \varphi_n (i) = \sum_m \varepsilon_{mn} \varphi_m (i) \quad (\text{П3.33})$$

с одноэлектронным гамильтонианом Хартри–Фока¹⁾

$$\hat{h}^{HF} (i) = \hat{f} (i) + \sum_m \left[2\hat{\alpha}_m (i) - \hat{\beta}_m (i) \right]. \quad (\text{П3.34})$$

Поскольку набор $\{\varphi_n\}$ ортонормирован, множители Лагранжа в уравнении (П3.33) могут быть записаны как матричные элементы

$$\varepsilon_{mn} = \left\langle \varphi_m \left| \hat{h}^{HF} \right| \varphi_n \right\rangle. \quad (\text{П3.35})$$

Фокиан \hat{h}^{HF} инвариантен относительно любого унитарного преобразования орбиталей [24], поэтому всегда существует такое унитарное преобразование, которое приводит эрмитову матрицу ε к диагональному виду. Тогда без потери общности уравнение (П3.33) может быть переписано как уравнение на собственные значения оператора \hat{h}^{HF} , и мы получаем широко известные *уравнения Хартри–Фока*²⁾

$$\hat{h}^{HF} (i) \varphi_n (i) = \varepsilon_n \varphi_n (i) \quad n = 1, 2, \dots, N/2. \quad (\text{П3.36})$$

¹⁾ Он обычно называется *фокианом*. — *Прим. перев.*

²⁾ Эти уравнения описывают электронную конфигурацию с замкнутой оболочкой, для которой полный электронный спин $S = 0$. Уравнения Хартри–Фока для произвольной электронной конфигурации с заданным значением S , учитывающие вырождение по спину, были получены автором совместно с Максимовым [161]*.

Как следует из уравнения (П3.29), оператор \widehat{h}^{HF} (П3.34) зависит от иско-
мых орбиталей. В явном виде уравнение (П3.36) может быть записано как

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^n \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \int \varphi_n^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_n(i) dV_j + \right. \\ & \left. + 2 \sum_{m \neq n} \int \varphi_m^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_m(j) dV_j - \varepsilon_n \right] \varphi_n(i) - \\ & - \sum_{m \neq n} \left[\int \varphi_m^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_n(j) dV_j \right] \varphi_m(i) = 0, \quad n = 1, 2, \dots, N/2. \end{aligned} \quad (\text{П3.37})$$

Таким образом, уравнения Хартри–Фока относятся к нелинейным интегро-
дифференциальным уравнениям третьего порядка по неизвестным функциям.

Для атомов наличие центральной симметрии позволяет разделить пере-
менные в уравнениях Хартри–Фока. Интегрирование по угловым переменным
сводит проблему к решению уравнений Хартри–Фока только для функций,
зависящих от радиальных переменных. Эти уравнения не могут быть реше-
ны аналитически; решения находятся только численно. Однако для молекул
подобное разделение переменных уже не может быть выполнено, и числен-
ное решение уравнений существенно усложняется. Единственный практиче-
ски приемлимый путь заключается в разложении неизвестных орбиталей по
заданному набору базисных функций и сведении проблемы к алгебраической
проблеме поиска коэффициентов этого разложения [24].

Обозначим через k число неизвестных орбиталей φ_n (для N -электронной
волной функции системы с замкнутой оболочкой $k = N/2$). В разложении

$$\varphi_n(i) = \sum_{q=1}^{\nu} c_{qn} \chi_q(i), \quad \varphi_n^*(i) = \sum_{p=1}^{\nu} c_{pn}^* \chi_p^*(i) \quad (\text{П3.38})$$

для обеспечения линейной независимости k орбиталей ϕ_n базисный набор
 $\{\chi_q\}$ по числу функций должен быть не меньше, чем набор φ_n , так что $\nu \geq k$.
Последовательно подставляя разложение (П3.38) в уравнения (П3.37), умно-
жая на $\chi_p^*(i)$, интегрируя по dV_i и вводя обозначения

$$\begin{aligned} s_{pq} &= \langle \chi_p | \chi_q \rangle, & f_{pq} &= \left\langle \chi_p \left| \widehat{f} \right| \chi_q \right\rangle, \\ g_{pp',qq'} &= \langle \chi_p(i) \chi_{p'}(j) | g_{ij} | \chi_q(i) \chi_{q'}(j) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{П3.39})$$

вместо k интегро-дифференциальных уравнений для орбиталей получаем
 νk нелинейных алгебраических уравнений третьего порядка для коэффици-
ентов c_{qn}

$$\begin{aligned} & \sum_q c_{qn} f_{pq} + \sum_m \sum_{q,p',q'} [2c_{qn} c_{p'm}^* c_{q'm} g_{pp',qq'} - c_{qm} c_{p'm}^* c_{q'n} g_{pp',q'q}] \\ & = \sum_q \varepsilon_n c_{qn} s_{pq}, \quad p = 1, 2, \dots, \nu, \quad n = 1, 2, \dots, k. \end{aligned} \quad (\text{П3.40})$$

В алгебраическом представлении орбиталь φ_n определяется ν коэффициентами c_{qn} , согласно (ПЗ.38). Набор $\{c_{qn}\}$ образует вектор \mathbf{c}_n в ν -мерном пространстве и представляется матрицей с одним столбцом (уравнение (П2.70)); сопряженная матрица \mathbf{c}^+ представляется матрицей с одной строкой:

$$\mathbf{c}_n = \begin{pmatrix} c_{1n} \\ c_{2n} \\ \vdots \\ c_{\nu n} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{c}_n^+ = (c_{1n}^* c_{2n}^* \dots c_{\nu n}^*). \quad (\text{ПЗ.41})$$

Матричные аналоги операторов $\widehat{\alpha}_m$ и $\widehat{\beta}_m$ (уравнение ПЗ.29) могут быть представлены как квадратные ($\nu \times \nu$) матрицы α_m и β_m , матричные элементы которых определяются по аналогии с уравнением (ПЗ.29):

$$\begin{aligned} (\alpha_m \mathbf{c}_n)_{pn} &= \sum_q \left(\sum_{p', q'} c_{p'm}^* g_{pp', qq'} c_{q'm} \right) c_{qn}, \\ (\beta_m \mathbf{c}_n)_{pn} &= \sum_q \left(\sum_{p', q'} c_{p'm}^* g_{pp', q'q} c_{q'n} \right) c_{qm}. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.42})$$

Это позволяет записать кулоновские и обменные интегралы в виде, подобном выражениям (ПЗ.30)

$$\begin{aligned} \alpha_{nm} &= \mathbf{c}_n^+ \alpha_m \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_m^+ \alpha_n \mathbf{c}_m, \\ \beta_{nm} &= \mathbf{c}_n^+ \beta_m \mathbf{c}_n = \mathbf{c}_m^+ \beta_n \mathbf{c}_m. \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.43})$$

Если мы введем квадратную матрицу ($\nu \times \nu$) оператора \mathbf{h}^{HF} , определенного в базисе $\{\chi_q\}$

$$\mathbf{h}^{HF} = \mathbf{f} + \sum_{m=1}^k (2\alpha_m - \beta_m), \quad (\text{ПЗ.44})$$

и квадратную ($\nu \times \nu$) матрицу \mathbf{S} интегралов перекрывания s_{pq} , то вместо алгебраической системы уравнений на коэффициенты c_{qn} (ПЗ.40) мы получим k уравнений на векторы \mathbf{c}_k

$$\mathbf{h}^{HF} \mathbf{c}_n = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{c}_n, \quad n = 1, \dots, k. \quad (\text{ПЗ.45})$$

Сравнение этого уравнения с уравнением (ПЗ.36) показывает, что переход от системы интегро-дифференциальных уравнений (ПЗ.36) к системе алгебраических уравнений осуществляется заменой оператора Гамильтона на квадратную матрицу, записанную в заданном базисе, а орбиталей φ_n — на векторы \mathbf{c}_n , причем правая часть уравнения умножается на матрицу интегралов перекрывания.

Нелинейная система уравнений (ПЗ.45) может быть решена при помощи итерационной процедуры. Взяв изначально некоторый набор $\mathbf{c}_n^{(0)}$, вычисляют

компоненты матрицы \mathbf{h}^{HF} . Решая систему уравнений, находят новый набор $\mathbf{c}_n^{(1)}$, который вновь используется для вычисления компонентов матрицы \mathbf{h}^{HF} . Эта последовательность действий продолжается до тех пор, пока решения не сойдутся, то есть пока не будет достигнуто самосогласование.

Метод ССП, рассмотренный выше, основан на использовании однодетерминантной волновой функции (уравнение (П3.20)) с дважды занятыми орбиталями φ_m^2 . Такое ограничение, когда все электроны находятся на дважды занятых орбиталях, носит название *ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ)*.

При рассмотрении реальных атомных и молекулярных систем, движение каждого электрона коррелирует с движением остальных электронов системы, что видно непосредственно из члена взаимодействия в гамильтониане. Вследствие кулоновского отталкивания сближение двух электронов энергетически невыгодно, поскольку энергия их взаимодействия e^2/r_{12} стремится к бесконечности, когда r_{12} стремится к нулю. Можно сказать, что каждый электрон окружен «кулоновской дыркой», куда не могут попасть другие электроны.

Поэтому волновая функция должна строиться таким образом, чтобы учесть, что два электрона не могут находиться в одной и той же точке пространства; и это действительно так для электронов с одинаковыми проекциями спина. По принципу Паули такие электроны не могут занимать одну и ту же орбиталь. Это обуславливает корреляцию в их движении в рамках одноэлектронного приближения. Так, по аналогии с «кулоновской дыркой» для электронов с одинаковым значением спина можно ввести понятие Ферми–дырки. С другой стороны, антисимметричность волновой функции не накладывает ограничений на движение электронов с противоположно ориентированными спинами. Оба электрона могут быть охарактеризованы одной и той же орбиталью, как в уравнении (П3.20).

Простейшим способом устранения такой «электронной неидентичности» является использование различных орбиталей для электронов с противоположно ориентированными спинами. Такой подход был развит в 1954 г. Поплом и Несбитом [28] и получил название *неограниченного метода Хартри–Фока (НХФ)*. В этом варианте волновая функция также представима в виде одного определителя, но вместо уравнения (П3.20) для волновой функции ОХФ, волновая функция в методе НХФ представляется в виде определителя

$$\Psi_0^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{1\alpha} \psi_{2\beta} \psi_{3\alpha} \dots \psi_{N\beta}|. \quad (\text{П3.46})$$

Такая функция обеспечивает нулевую вероятность нахождения любых двух электронов в одной и той же точке пространства. Энергия, полученная с использованием функции НХФ, всегда не выше, чем вычисленная в методе ОХФ, в силу большего числа вариационных параметров. Но у функции Ψ_0^{UHF} есть один существенный недостаток—она не является собственной для квадрата оператора полного спина \hat{S}^2 :

$$\hat{S}^2 \Psi^{UHF} \neq S(S+1) \Psi^{UHF}, \quad (\text{П3.47})$$

$$\hat{S}_z \Psi^{UHF} = S_z \Psi^{UHF}. \quad (\text{П3.48})$$

Это означает, что Ψ^{UHF} отвечает определенному значению S_z , но не отвечает заданному значению полного спина системы S . Она может быть представлена в виде линейной комбинации

$$\Psi^{UHF} = \sum_S c_S \Psi_S, \quad (\text{П3.49})$$

где

$$\hat{S}^2 \Psi_S = S(S+1) \Psi_S, \quad (\text{П3.50})$$

а сумма в уравнении (П3.49) в общем случае включает в себя все возможные значения S , начиная с $S = S_z$, и до того значения S_{max} , которое может быть реализовано в заданной N -электронной системе. Например, для отрицательно заряженных молекулярных ионов основной вклад вносит состояние с $S = \frac{1}{2}$ (хотя вносят вклад и другие спиновые состояния), причем этот вклад может быть весьма значителен. Эта проблема носит название «спинового загрязнения». Для того, чтобы найти функцию, отвечающую заданному значению спина, нужно после решения уравнений НХФ (П3.49) спроектировать полученную функцию на заданное спиновое состояние. Такая возможность существует в большинстве современных программных пакетов, хотя далеко не всегда получается удовлетворительный результат.

П3.2.2 Методы учета электронной корреляции

П3.2.2.1 Явная зависимость волновой функции от r_{12}

Естественным способом учесть электронную корреляцию является введение межэлектронного расстояния r_{12} непосредственно в волновую функцию. В простейшем случае (атом гелия) это было сделано Хиллераасом еще на этапе становления квантовой механики [29]. В вариационных вычислениях для основного состояния атома гелия Хиллераас использовал двухэлектронную волновую функцию от пространственных переменных, записанную в виде бесконечного ряда

$$\Phi(r_1, r_2) = e^{-\frac{r_1+r_2}{2}} \sum_{l,m,n=0}^{\infty} c_{lmn} (r_1+r_2)^l (r_1-r_2)^m r_{12}^n. \quad (\text{П3.51})$$

Использование только первых восьми слагаемых позволяет получить решение, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными. Использование разложения Хиллерааса с большим числом членов ряда позволяет достичь точности в нхартри (1 нанохартри = 0,00022 см⁻¹) [30, 31].

Первая явно коррелированная волновая функция для молекулы была использована для молекулы водорода Джеймсом и Кулиджем [32]. Следуя успешным вычислениям Хиллерааса, они провели аналогичные вариационные расчеты для основного состояния молекулы водорода. Функция Джеймса–Кулиджа включала в себя межъядерное расстояние R_{ab} как параметр. При $R_{ab} = 0$ эта функция переходит в функцию Хиллерааса. Расчет с функцией, включавшей

13 слагаемых, позволил получить значение энергии диссоциации, достаточно близкое к экспериментальному. Последующие расчеты [33–36], в которых использовалось большее число слагаемых (вплоть до 883 [36]) в пробной функции, позволили достичь точности порядка нанохартри (см. гл. 1, табл. 1.1), что является безпрецедентным в случае молекулярных расчетов.

Долгое время считалось, что точные расчеты с использованием функции, явно зависящей от r_{12} , могут быть осуществлены лишь для систем, содержащих только несколько электронов. Джеймс и Кулидж использовали функцию хиллераасовского типа для расчета основного состояния атома лития [37]. В 1970–х гг. это приближение было использовано для проведения коррелированных на высоком уровне расчетов систем с четырьмя электронами Be [38] и Li^- [39]. Клари и Хэнди использовали функцию с явной зависимостью от r_{12} при расчетах двухатомных молекул: Ne_2 [40] и LiH [41].

Основная проблема в расширении таких расчетов на основе использования явно коррелированных функций на многоатомные молекулы связана с большой вычислительной сложностью при оценке сложных многоэлектронных интегралов. Зависимость от r_{ij} пробной функции требует вычисления трех- и четырехэлектронных интегралов, в то время как в одноэлектронных подходах достаточно вычислить только одно- и двухэлектронные интегралы, поскольку гамма-функция включает в себя только одно- и двухэлектронные операторы.

Кутцельниг, Клоппер и Нога предложили так называемое *линейное R12 приближение* [42–46]. В этом приближении вводятся некоторые соотношения полноты, благодаря которым в конечной вычислительной процедуре остаются только одно- и двухэлектронные интегралы, а трех- и четырехэлектронные интегралы исключаются. Зависимость от r_{12} включена явно в стандартную теорию возмущений Мёллера–Плессе (см. разд. П3.3.2) и в метод связанных кластеров (см. разд. П3.2.2.3), что позволило существенно увеличить точность этих методов. Развитыми методами MP2-R12 [42, 43] и CC-R12 [44, 45] были выполнены точные расчеты кластеров Be_n и Mg_n ($n = 2-4$) [47], молекул H_2O , NH_3 и CH_4 [48], комплексов с водородной связью $(\text{HF})_2$, $(\text{HCl})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ и ряда других [49]. Подробное изложение линейного метода R12 можно найти в работах [45, 46].

П3.2.2.2 Конфигурационное взаимодействие

В основе обеих модификаций метода ССП, НХФ и ОХФ лежит одноэлектронное приближение. Каждый электрон описывается своей одночастичной волновой функцией (спин-орбиталью) и занимает некоторый одноэлектронный энергетический уровень. В приближении ОХФ это отвечает орбитальной конфигурации основного состояния

$$K_0 : \varphi_1^2 \varphi_2^2 \dots \varphi_{\frac{N}{2}}^2 \quad (\text{П3.52})$$

в которой все орбитали (одноэлектронные энергетические уровни) являются дважды занятыми.

В реальных системах взаимодействующих электронов взаимодействие смешивает одноэлектронные энергетические уровни и электроны теряют свою индивидуальность. Простейшим способом выхода за рамки приближения ССП (или способом учета электронной корреляции) является использование в качестве искомой функции некоторой линейной комбинации орбитальных конфигурационных функций, получаемых из K_0 (уравнение ПЗ.52) переносом электронов на незанятые (виртуальные) орбитали. Число решений уравнений Хартри–Фока определяется размером базисного набора ν , который больше, чем число занятых орбиталей $N/2$. Тогда всегда существуют $(\nu - N/2)$ виртуальных орбиталей, или незанятых уровней энергии, на которые электроны могут быть возбуждены.

Такой подход получил название *метода конфигурационного взаимодействия* (КВ), в котором вариационная функция представляется в виде линейной комбинации антисимметричных функций (детерминантов).

$$\Psi^{CI} = A_0 \Psi^{HF}(K_0) + \sum_{n,e} A_n^e \Psi((K_0)_n^e) + \sum_{n,e} \sum_{m,i} A_{nm}^{ei} \Psi((K_0)_{nm}^{ei}) + \dots \quad (\text{ПЗ.53})$$

где $(K_0)_n^e$ — однократно возбужденная конфигурация, в которой электрон, занимающий n -ую орбиталь в K_0 , переходит на виртуальную орбиталь e , $(K_0)_{nm}^{ei}$ — двукратно возбужденная конфигурация, в которой два электрона перешли на виртуальные орбитали e и i с орбиталей n и m соответственно. Разложение (ПЗ.53) может включать в себя трехкратно, четырехкратно и т. д. возбужденные конфигурации. Более компактно выражение (ПЗ.53) может быть переписано следующим образом:

$$\Psi^{CI} = \sum_{j=1}^p A_j \Psi(K_j) \quad (\text{ПЗ.53a})$$

где коэффициенты A_j суть параметры, которые могут быть найдены путем минимизации вариационного функционала

$$\delta J = \delta \langle \Psi^{CI} | H - E | \Psi^{CI} \rangle = 0. \quad (\text{ПЗ.54})$$

Подставляя выражение (ПЗ.53a) в выражение (ПЗ.54), и учитывая, что функции $\Psi(K_i)$ образуют ортонормированный набор

$$\langle \Psi(K_i) | \Psi(K_j) \rangle = \delta_{ij}, \quad (\text{ПЗ.55})$$

можно записать выражение для δJ

$$\begin{aligned} \delta J &= \delta \left[\sum_{i,j} A_i^* A_j (H_{ij} - E \delta_{ij}) \right] = \\ &= \sum_{i,j} (A_j \delta A_i^* + A_i^* \delta A_j) (H_{ij} - E \delta_{ij}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{ПЗ.56})$$

где

$$H_{ij} = \langle \Psi(K_i) | H | \Psi(K_j) \rangle. \quad (\text{ПЗ.57})$$

Из уравнения (3.56) следует, что $\delta J = 0$ при произвольных и независимых вариациях δA_i^* и δA_j тогда, когда коэффициенты A_j удовлетворяют системе уравнений:

$$\sum_{j=1}^p A_j (H_{ij} - E\delta_{ij}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, p. \quad (\text{П3.58})$$

Эта однородная система линейных уравнений имеет ненулевое решение, только если

$$\det |H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0,$$

или

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1p} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2p} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ H_{p1} & H_{p2} & \dots & H_{pp} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{П3.59})$$

Алгебраическое уравнение (П3.59) имеет p корней. Для каждого корня $E^{(n)}$ нужно решить систему уравнений (П3.58) и найти набор $\{A_j^{(n)}\}$ из p коэффициентов. Основное состояние отвечает низшему энергетическому уровню, который может быть обозначен как $E^{(1)} \equiv E_0$. Набор $\{A_j^{(1)}\}$, отвечающий основному состоянию, можно записать как

$$\Psi_0^{CI} = \sum_{j=1}^p A_j^{(1)} \Psi(K_j). \quad (\text{П3.60})$$

Поскольку конфигурационное разложение (П3.60) есть сходящийся ряд, вычисления тем точнее, чем большее число конфигураций будет использовано. В приближении полного конфигурационного взаимодействия (FCI — full configuration interacton) учитываются все возможные конфигурации, которые могут быть построены в данном базисном наборе размера ν . Для N -электронной системы с $S = 0$ общее число таких конфигураций составляет [50]

$$p(\text{FCI}) = \frac{\nu! (\nu + 1)!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2} + 1\right)! (\nu - \frac{N}{2})! (\nu - \frac{N}{2} + 1)!}. \quad (\text{П3.61})$$

Для относительно небольшой молекулы этана C_2H_6 и не очень большого базисного набора 6-31G** ($\nu = 60$, $N = 18$) число конфигураций в методе полного КВ составляет $2,6 \cdot 10^{19}$.

Таким образом, молекула этана не может быть рассчитана в приближении полного КВ с базисным набором 6-31G**. Однако следует отметить, что в современных версиях программных пакетов разработаны весьма эффективные методы нахождения только низших корней векового уравнения в случае больших размерностей в задачах, учитывающих до 10^9 конфигураций [51–53]. Митрушенков [53] провел расчет для основного состояния молекулы воды, используя приближение полного КВ, содержащее $7,2 \cdot 10^9$ конфигураций.

Поскольку приближение полного КВ не может использоваться (кроме случаев расчета небольших молекул с небольшими базисными наборами), то разумно ограничиться в разложении искомой волновой функции только конфигурациями, одно- и двукратно возбужденными по отношению к исходной. Такое приближение называется CI SD или КВ(1+2). Часто используется также приближение *замороженного остова*, когда орбитали внутренних оболочек не вовлекаются в процедуру КВ.

Существенное улучшение сходимости разложения КВ достигается использованием в качестве исходных так называемых *натуральных орбиталей*, которые получаются при диагонализации одночастичной матрицы плотности [54]. Эффективная итерационная процедура по определению натуральных орбиталей была предложена Бендером и Давидсоном [55]. Использование натуральных орбиталей вместо орбиталей, получаемых в методе Хартри–Фока, позволяет существенно уменьшить число учитываемых конфигураций без потери точности вычислений.

Другой путь уменьшения размерности разложения КВ при расчетах высокого уровня точности реализуется в *методе многоконфигурационного самосогласованного поля*, МК ССП. В этом методе при поиске волновой функции одновременно варьируются коэффициенты A_j разложения КВ и коэффициенты c_{qn} в разложении орбиталей по базисному набору. Основные идеи метода МК ССП впервые обсуждались в книге Френкеля [56]. Он отметил существенное значение линейной независимости вариационных условий, накладываемых как на коэффициенты конфигурационного разложения, так и на одноэлектронные функции. Метод МК ССП для молекулярных систем был впервые применен Дасом и Воллом [57] для двухатомных молекул и Вейлардом и Клементи [58] для многоатомных молекул. Последующие улучшения этого метода [59, 60] привели к тому, что на данный момент метод МК ССП широко используется при расчетах различных молекулярных систем.

Одним из часто используемых вариантов метода МК ССП является метод ССП в *полном активном пространстве* [60], в котором орбитали делятся на *активные* и *неактивные*. Неактивные орбитали обычно относятся к внутренним оболочкам; они всегда являются дважды занятыми. Электроны, которые не находятся на неактивных орбиталях, называются активными. Они распределяются по активным орбиталям всеми возможными способами. Так, в N -электронной системе с k неактивными орбиталями существуют $N - 2k$ активных электронов, которые распределяются по всем активным орбиталям. В активном конфигурационном пространстве учитывается полное КВ в приближении МК ССП. В настоящее время существуют весьма эффективные процедуры по улучшению сходимости метода МК ССП [59-61]. Ноулес и Вернер [62] выполнили расчет для молекулы FeO, который включал 178 916 конфигураций.

Другим эффективным вариантом метода КВ является *метод конфигурационного взаимодействия с несколькими исходными конфигурациями* (MRCI — multireference CI, КВ НИК). Этот метод является комбинацией прямого метода КВ и МК ССП. На первом этапе выполняется расчет мето-

дом МК ССП в небольшом конфигурационном пространстве, выбранном по физико-химическим соображениям. В результате находятся конфигурационные функции с оптимизированными орбиталями, которые существенно лучше, чем те, которые дает метод ХФ. Затем каждая конфигурация, которая была получена в методе МК ССП, используется в качестве *исходной* для построения всех одно- и двукратновозбужденных конфигураций (подобно хартри-фоковской функции K_0 в обычном методе КВ), после чего решается задача КВ (уравнения (П3.58) и (П3.59)). Исходный набор конфигураций в процедуре МК ССП часто называют *референсным пространством* (так, в случае одноконfigurационного референсного пространства ХФ получается процедура КВ(1+2)).

П3.2.2.3 Метод связанных кластеров

Это приближение было впервые предложено в ядерной физике в 1958–1960 гг. Кестером и Кюммелем [63, 64], см. также работу [65], но не применялось, поскольку в то время (впрочем, как и сейчас) знания о ядерных силах были недостаточны, чтобы выполнять точные вычисления, результаты которых можно было бы сравнить с экспериментом. Приближение *связанных кластеров* было адаптировано для молекулярных вычислений Чижеком [66, 67] и затем развито рядом исследователей (см., например, обзоры [68–71]). В настоящее время этот метод является одним из самых популярных методов неэмпирических расчетов.

Основная идея метода связанных кластеров состоит в том, чтобы представить неизвестную функцию в виде

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Psi(K_0) \quad (\text{П3.62})$$

где $\Psi(K_0)$ — хартри-фоковская волновая функция основного состояния, а экспоненциальный оператор определяется через разложение в ряд Тейлора

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots \quad (\text{П3.63})$$

Оператор \hat{T} называется *кластерным оператором* и представляет собой сумму

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (\text{П3.64})$$

где \hat{T}_k — оператор возбуждения, который переводит k электронов из занятых орбиталей конфигурации K_0 на вакантные орбитали всеми возможными способами, превращая таким образом исходный детерминант основного состояния в линейные комбинации детерминантов, отвечающие k -кратно возбужденным конфигурациям:

$$\hat{T}_1 \Psi(K_0) = \sum_{e=\frac{N}{2}+1}^{\nu} \sum_{n=1}^{N/2} a_n^e \Psi((K_0)_n^e), \quad (\text{П3.65})$$

$$\hat{T}_2\Psi(K_0) = \sum_{\substack{e, i = \frac{N}{2} + 1 \\ (e < i)}}^{\nu} \sum_{\substack{n, m \\ (n < m)}}^{N/2} a_{nm}^{ei} \Psi\left((K_0)_{nm}^{ei}\right), \quad (\text{П3.66})$$

и т. д. Коэффициенты a_n^e , a_{nm}^{ei} и т. д. находятся из системы нелинейных алгебраических уравнений итерационной процедурой [72].

Очевидно, что использовать разложение (П3.64) со всеми слагаемыми невозможно. Если в разложении оставить только операторы, отвечающие одно- и двукратным возбуждениям, то такой метод обозначается CCSD (CC single and double) [73, 74]. Следующим шагом является включение в разложение трех- и четырехкратных возбуждений, что приводит к методам CCSDT [75-77] и CCSDTQ [78] соответственно. Такие подходы позволяют получать очень точные результаты, но весьма требовательны к вычислительным ресурсам, что обуславливает их применение только для малых молекул с небольшим базисным набором. На настоящее время метод CCSD(T), в котором вклад от трехкратных возбуждений учитывается неитерационным способом [79], является наиболее распространенным подходом. Анализ применимости метода CCSD(T) для решения различных задач представлен в работах [80, 81].

Методы связанных кластеров, рассмотренные выше, основываются на одноконфигурационной функции $\Psi(K_0)$ (ХФ-определитель для системы с замкнутыми оболочками), и такие подходы носят названия методов СК с одной исходной конфигурацией (SR CC, single reference CC). Эти подходы дают хорошие результаты при исследовании систем с замкнутой оболочкой для молекул в основном электронном состоянии. Однако в случае систем с открытой оболочкой, особенно когда исследуется диссоциация химических связей, методы SR CC часто дают неправильные результаты. Например, метод SR CCSD приводит к совершенно неправильному диссоциационному пределу молекулы N_2 и ряда других молекул [71, 82]. Во многих случаях применение более точных методов SR CCSDT и SR CCSDTQ не улучшает результаты, и единственным способом получить правильное описание является использование подходов с многими исходными конфигурациями (MR CC).

Приближение MR CC в удобном для применения варианте было предложено Ежиорски и Монхорстом [83]; оно было реализовано Кухарски и Бартлеттом [84] в варианте MR CCSD. Махапатра с соавторами [85] предложил вариант MR CC, в котором в качестве исходной функции выступает функция, составленная из определителей полного активного пространства, то есть полученная в методе CAS SCF. Приближение *пространства с редуцированным набором исходных конфигураций* (RMR CCSD) было предложено и развито Ли и Палдусом [86].

Другое приближение, непосредственно связанное со схемой MR CC, было основано на применении теории возмущений Бриллюэна–Вигнера и обозначается как BW CC. Оно было предложено и развито Хубачем с соавторами [87-89]. Применение этого подхода с *a posteriori* поправкой на размерный эффект [88] описано в работе [89]. Связь между методами BW CC и MR CC была установлена Питтнером [90].

Как было показано Пиекучем и Ковальски [91-93], неитерационные поправки к энергии, полученной в SR CC подходах, могут позволить значительно улучшить результат, не прибегая к методам MR CC; например, было правильно описано переходное состояние бирадикального типа [94], которое обычно требует для правильного описания методов со многими исходными конфигурациями. Учет таких неитерационных поправок ведет к перенормировке методов CCSD(T) и CCSD(T,Q).

Как следует из многообразия методов связанных кластеров, описанных выше, теория метода CC является на данный момент активно развивающейся областью, и в кратком обзоре невозможно упомянуть о всех новых подходах.

П3.2.2.4 Приближение метода функционала плотности

В этом разделе представлены основные идеи, лежащие в основе *метода функционала плотности, уравнений Кона-Шэма* и градиентных нелокальных поправок к ним. Более детальное рассмотрение этих вопросов проведено в монографиях, посвященных этой теме [95, 96].

Хотя волновая функция и является фундаментальной концепцией квантовой механики, и все наблюдаемые свойства электронной системы могут быть получены из нее, она не может быть непосредственно измерена экспериментально. Все измеряемые физические свойства определяются билинейными произведениями волновых функций. Математическое ожидание любой физической наблюдаемой, описываемой в квантовой механике оператором \hat{L} , определяется уравнением

$$\bar{L} = \int \Psi^*(1, \dots, N) \hat{L} \Psi(1, \dots, N) dV \quad (\text{П3.67})$$

где числами обозначены наборы из четырех координат пронумерованных электронов, а интегрирование включает также суммирование по спиновым переменным.

Все операторы в квантовой механике делятся на одно- и двухчастичные. В результате матричные элементы гамильтониана могут быть выражены через так называемые *приведенные одно- и двухчастичную матрицы плотности* [54, 97]. Приведенная одночастичная бесспиновая матрица плотности определяется как¹⁾

$$\rho(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1) = N \int \Psi^*(1, \dots, N) \Psi(1, \dots, N) dV^{(1)}. \quad (\text{П3.68})$$

где осуществляется интегрирование по пространственным переменным всех частиц, кроме первой, а также суммирование по спиновым переменным всех электронов.

Диагональный элемент матрицы плотности $\rho(\mathbf{r}_1)$ определяет плотность вероятности найти электрон 1 в точке \mathbf{r}_1 . Поскольку в квантовой механике электроны неразличимы, то выражение (П3.68) не зависит от номера электрона.

¹⁾ В некоторых публикациях выражение (П3.68) обозначается как $n(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1)$, а $\rho(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1)$ обозначает $-en(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1)$, то есть величину, называемую матрицей зарядовой плотности.

При интегрировании диагональной части одночастичной матрицы плотности естественным образом получается общее число электронов:

$$\int \rho(\mathbf{r}) dV = N. \quad (\text{П3.69})$$

Если N -электронная волновая функция представляет собой определитель, составленный из двукратно занятых орбиталей (уравнение (П3.20)), то $\rho(\mathbf{r})$ в уравнении (П3.68) может быть представлено в виде суммы по всем занятым орбиталам:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{r}) = 2 \sum |\psi_n(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{П3.70})$$

В гл. 2 энергия электростатического взаимодействия (уравнение (2.6)) непосредственно представлена через электронные плотности ρ^A и ρ^B взаимодействующих молекул. Хээнберг и Кон [98] доказали общую теорему, что все свойства молекулы в основном электронном состоянии, включая ее энергию, однозначно определяются электронной плотностью основного состояния $\rho_o(\mathbf{r})$, что позволяет рассматривать энергию основного состояния как функционал от ρ_o , обозначаемый как $E_o[\rho_o]$. Они сформулировали точный формальный вариационный принцип для $E_o[\rho_o]$, из которого следует, что точная электронная плотность основного состояния минимизирует функционал $E_o[\rho_o]$, а любая пробная функция ρ_o дает оценку сверху для энергии E_o .

Следующий шаг был сделан Коном и Шэмом [99]. Они рассмотрели систему из невзаимодействующих электронов, движущихся в некотором статическом потенциале $v(\mathbf{r})$, который включает некоторое внешнее поле $v_{ext}(\mathbf{r})$ и электрон-ядерное притяжение

$$v(\mathbf{r}) = \sum_a \frac{Z_a e}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} + v_{ext}(\mathbf{r}), \quad (\text{П3.71})$$

и представили функционал энергии в виде следующей суммы:

$$E[\rho] = T[\rho] - \int e v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) dV + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_i dV_j + E_{XC}[\rho], \quad (\text{П3.72})$$

где $T[\rho]$ — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов, но с той же самой электронной плотностью, что и у реальной системы; второе слагаемое — это энергия в потенциале (П3.71); третье слагаемое отвечает энергии электрон-электронного отталкивания, соответствующего кулоновскому потенциалу

$$\Phi_{coul}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_j, \quad (\text{П3.73})$$

а последнее слагаемое отвечает обменно-корреляционной энергии $E_{XC}[\rho]$, выражение для которой нужно найти. После допущения некоторой аналитиче-

ской формы для E_{XC} , потенциал, соответствующий $E_{XC}[\rho]$ формально был определен через функциональную производную

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho}. \quad (\text{П3.74})$$

В отличие от нелокального обменного потенциала в уравнениях ХФ, потенциал $v_{xc}(\mathbf{r})$ локальный.

Уравнения Кона–Шэма (КШ) могут быть получены из выражения для $E[\rho]$, если ввести некоторые одноэлектронные функции $\varphi^{KS}(\mathbf{r}_i)$, называемые *орбиталями Кона–Шэма* и, согласно принципу Паули, построить из них определитель Слэтера (уравнение (П3.20)). Тогда электронная плотность в функционале энергии (П3.72) выражается через $\varphi^{KS}(\mathbf{r})$ как

$$\rho^{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_n |\varphi^{KS}(\mathbf{r})|^2. \quad (\text{П3.75})$$

Минимизируя $E[\rho]$, получаем следующую систему уравнений для орбиталей (уравнения Кона–Шэма) [99]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) + \Phi_{Coul}(\mathbf{r}_i) + v_{xc}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_n^{KS}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS}(\mathbf{r}_i), \quad n = 1, \dots, N/2 \quad (\text{П3.76})$$

или

$$\hat{h}_i^{KS} \varphi_n^{KS}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS}(\mathbf{r}_i), \quad n = 1, \dots, N/2, \quad (\text{П3.77})$$

где выражения для потенциалов, входящих в \hat{h}^{KS} , задаются уравнениями (П3.71), (П3.73) и (П3.74).

Введем обозначение, аналогичное использованному в уравнениях Хартри–Фока

$$\hat{f}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_a e^2}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + v_{ext} \quad (\text{П3.78})$$

и перепишем уравнение (П3.76) как

$$\left[\hat{f}_i + \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} dV_j + \frac{\partial E_{XC}[\rho(r_i)]}{\partial \rho} \right] \varphi_n^{KS}(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS}(\mathbf{r}_i), \quad n = 1, \dots, N/2. \quad (\text{П3.79})$$

Это уравнение представляет собой одноэлектронное уравнение Шрёдингера, в котором гамильтониан, согласно (П3.75), зависит от орбиталей, подлежащих определению. Для его решения орбитали Кона–Шэма, как и в случае уравнений Хартри–Фока, разлагаются по некоторому базису, а получаемые нелинейные алгебраические уравнения для коэффициентов определяются итерационной процедурой.

Основной проблемой метода функционала плотности является поиск хорошей аналитической аппроксимации для функционала $E_{XC}[\rho]$, который точно известен только для однородного электронного газа [100]. Рассмотрим основные используемые аппроксимации.

Первая аппроксимация основывалась на результатах, полученных для однородного электронного газа и носит название *приближения локальной плотности* (LDA — local density approximation). Если электронная плотность есть очень медленно меняющаяся функция, то $E_{XC}[\rho]$ может быть представлена в виде интеграла

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho] dV \quad (\text{П3.80})$$

где $\varepsilon_{xc}[\rho]$ есть обменная и корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон в однородном электронном газе. Она представляет собой сумму обменной и корреляционной части:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (\text{П3.81})$$

Обменная энергия для электронного газа вычисляется по формуле

$$E_X^{LDA} = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} dV \quad (\text{П3.82})$$

Выражение для корреляционной части было найдено Воско, Вилком и Нусэйром [101]. Его вид достаточно сложен и мы его приводить не будем.

Приближение LDA было впервые предложено для твердых тел в так называемой *модели желе*, где электроны рассматриваются как однородный электронный газ. Применение модели желе для рассмотрения атомов и молекул трудно обосновать. Тем не менее во многих случаях при расчетах атомов и молекул приближение LDA работает лучше, чем этого следовало бы ожидать. На основе численных расчетов для атомов было найдено, что LDA недооценивает обменную энергию примерно на 10% и переоценивает корреляционную энергию на величину, доходящую до 100%. Такой же порядок ошибок был получен и для двухатомных молекул [102].

Вариант метода функционала плотности, зависящего от спина, был предложен Бартом и Хединым [103], см. также работы [104, 105]. Уравнения Кона–Шэма были переформулированы в так называемом *локальном приближении спиновой плотности* (LSDA — local spin density approximation), где для электронов с различными проекциями спина используются различные орбитали (и различные электронные плотности), как в случае неограниченного метода Хартри–Фока. Выражения для E_X и E_C содержат два типа электронной плотности ρ_α и ρ_β , так что

$$E_X^{LSDA} = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho_\alpha(\mathbf{r})^{4/3} + \rho_\beta(\mathbf{r})^{4/3}] dV, \quad (\text{П3.83})$$

$$E_C^{LSDA} = \int (\rho_\alpha + \rho_\beta) \varepsilon_c[\rho_\alpha, \rho_\beta] dV.$$

Приближение LSDA позволило описывать электронные системы в магнитном поле. Но даже в отсутствие магнитного поля оно имеет преимущество по

сравнению с LDA, например при описании систем с открытой оболочкой. С другой стороны, волновые функции в приближении LSDA, как и в HXФ, отвечают определенному значению полного спина системы, эти решения соответствуют лишь состояниям с определенным значением S_z (ср. разд. П3.2.1 и уравнения (П3.47) и (П3.48)). Важно также отметить, что уравнения LSDA не описывают пространственные и спиновые мультиплеты, поскольку они отвечают волновой функции, представленной в виде одного детерминанта [106, 107].

Приближения LDA и LSDA основываются на модели однородного электронного газа. К настоящему времени разработано много функционалов плотности, пригодных для описания неоднородных электронных распределений. Такие функционалы включают в себя зависимость от градиента электронной плотности. Такие градиентно-исправленные функционалы были построены для обменного и корреляционного функционалов в приближении LSDA и носят название *обобщенного градиентного приближения* (GGA — generalized gradient approximation); градиентные поправки зачастую называют *нелокальными поправками* (NL). В приближении GGA

$$E_X = E_X^{LSDA} + E_X^{NL}. \quad (\text{П3.84})$$

Градиентно-исправленные функционалы включены в различные программные пакеты, например в Gaussian. Первые градиентно-исправленные обменные функционалы были предложены Пердью и Вангом в 1986 г. (PW86) [108] и Бекке в 1988 г. (B88 или B) [109]. Часто используемые градиентно-исправленные корреляционные функционалы включают функционалы Ли-Янга-Пара (LYP) [110] и Пердью-Ванга (PW91) [111]. Любой обменный функционал может сочетаться с любым корреляционным функционалом. В начале 1990-х гг. комбинации B88 с функционалами LYP или PW91, обозначаемые как BLYP и BPW91 соответственно, применялись достаточно широко.

В 1993 г. Бекке [112] сконструировал так называемый *гибридный* функционал как полуэмпирическую линейную комбинацию обменной энергии ХФ, обозначаемой как E_X^{exact} , и B88 и PW91 функционалов, основанных на приближении LSDA с плотностью корреляционной энергии ϵ_c^{LSDA} , параметризованной Пердью и Вангом [113]. Такой функционал был обозначен как B3PW91 гибридный функционал (где число 3 указывает на то, что это трехпараметрический функционал), а его модификация, в которой вместо функционала PW91 была взята линейная комбинация функционалов LYP и VWN [101], — как B3LYP. Эти функционалы были внедрены в большинство программных пакетов и широко применяются при расчетах различных систем.

Впоследствии Бекке и Шмидер [114–116] разработали десятипараметрический гибридный функционал. Проведенная систематическая оптимизация, основанная на минимизации среднеквадратичного отклонения от точных термодинамических данных по теплотам образования 148 молекул (так называемый расширенный тестовый набор G2 [117]), позволила свести среднюю ошибку к 1,78 ккал/моль [116].

В последующие годы было предложено множество различных эффективных функционалов. Среди них можно выделить следующие:

MPWPW — создан Адамо и Бароне [118] путем модификации обменного функционала, предложенного Пердью и Вангом в 1991 г. [111], с комбинированным их корреляционным функционалом PW91 [113]. Этот функционал хорошо зарекомендовал себя для описания как ковалентных, так и нековалентных молекулярных систем.

B97-1/B97-2 — гибридный функционал Бекке 1997 г. [115], перепараметризованный Хампрехтом и другими [119]; функционал B97-1 стал наилучшим для расчетов ван-дер-ваальсовых комплексов

TPSS — неэмпирический обменно-корреляционный функционал, предложенный Тао, Пердью, Староверовым и Скусерия [120] в рамках так называемого *мета-обобщенного градиентного функционала* (meta-GGA) и основанный на функционале Пердью–Бекке–Эрнцерхофа (PBE) [121]. Этот функционал дает хорошую точность при расчете молекул, твердых тел и поверхностей [122, 123].

X3LYP — функционал, развитый Ксю и Годдардом [124, 125], дающий лучшие результаты, чем популярный гибридный функционал B3LYP.

MPW1B95/MPWB1K — функционал создан Труларом с соавторами [126, 127], основанный на обменном функционале MPW [111, 118] и корреляционном функционале Бекке [114]; он был назван авторами [126, 127] *мета-корреляционным функционалом* и обозначен как B95. MPW1B95 был перепараметризован на репрезентативной базе данных по энергии атомизации для термодинамических задач, а функционал MPWB1K был оптимизирован по кинетической базе данных.

В недавней обзорной статье [128] Жао и Трулар исследовали 44 (!) функционала с использованием специально выбранного набора тестовых задач. Сравнительное изучение лучших современных функционалов было выполнено теми же авторами [129], при этом наилучшие результаты при описании органических комплексов и кластеров были получены с их новым функционалом PWB6K [130]¹⁾.

Несмотря на большее количество полученных превосходных результатов с использованием приближения функционала плотности, этот метод по уровню не может быть сопоставлен с лучшими неэмпирическими методами, изложенными в предыдущем разделе. Основным преимуществом методов функционала плотности является возможность их использования для описания больших

¹⁾ Продолжая работать в этом направлении, Жао и Трулар получили в последние годы новые функционалы [162–167]. Разработанные для биологических систем функционалы [162, 166] превышают по точности метод MP2. — *Прим. автора к русскому изданию.*

систем, там, где применение неэмпирических подходов весьма дорого и ограничено современными доступными вычислительными ресурсами. Однако предсказательная сила полумэмпирических методов функционала плотности часто определяется теми наборами данных, по которым подгонялись параметры градиентных функционалов. Необходимо быть очень осторожным при применении методов функционала плотности к новым неизвестным системам.

Пока еще не существует эффективных программ, позволяющих на основе методов функционала плотности исследовать возбужденные состояния¹⁾, хотя предпринимаются значительные усилия в исследованиях в данном направлении [131–134]. С другой стороны, возбужденные состояния зачастую являются вырожденными или квазивырожденными, а теория функционала плотности принципиально не может быть применена для таких систем, где не работает адиабатическое приближение [135]. При применении подходов теории функционала плотности для описания ван-дер-ваальсовых комплексов часто возникают серьезные проблемы (см. разд. 3.2.2.3).

Не менее существенный недостаток подходов функционала плотности связан с невозможностью описать пространственные и спиновые мультиплеты, что связано со свойствами электронной плотности. Можно строго доказать²⁾, что электронная плотность не зависит от пространственной и перестановочной симметрии квантового состояния. Так, например, она не зависит от значения полного спина системы S (поэтому уравнения Кона–Шэма имеют одинаковый вид для всех значений спина S). Процедуры, развитые для вычисления мультиплетных состояний [106, 107, 137–139], не следуют из принципов теории функционала плотности и используют различные специальные вычислительные рецепты³⁾.

Несмотря на перечисленные выше недостатки, применение методов функционала плотности для описания невырожденных основных состояний молекулы и химически связанных комплексов демонстрирует их высокую эффективность и точность, часто сравнимую с результатами, которые дает неэмпирический метод МР2.

П3.3 Теория возмущений

Приближенное решение уравнения Шрёдингера

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{П3.85})$$

¹⁾ Такая задача может быть решена, например, в рамках формализма зависящих от времени методов (TD DFT — time-dependent DFT). — *Прим. перев.*

²⁾ Общее доказательство этого утверждения выходит за рамки этой книги, см. [168, 169]; случай перестановочной симметрии рассмотрен автором в работе [136].

³⁾ Подробный разбор существующих методов учета полного спина состояния в рамках теории функционала плотности проведен в работе [169], где показано, что корреляционные функционалы в этих методах не соответствуют полному спину состояния. — *Прим. автора к русскому изданию.*

значительно упрощается, если гамильтониан можно представить в виде суммы

$$H = H_0 + V, \quad (\text{П3.86})$$

где H_0 — невозмущенный гамильтониан, решения которого известны

$$H_0 \Psi_m^{(0)} = E_m^{(0)} \Psi_m^{(0)}, \quad (\text{П3.87})$$

а V — небольшая поправка, называемая *возмущением*. Решение точного уравнения Шрёдингера может быть выражено через решения невозмущенного уравнения (П3.87) разложением в ряд по степеням V . Такое разложение не единственно и существуют различные формализмы теории возмущений (ТВ).

П3.3.1 Теория возмущений Рэлея–Шрёдингера

Разложим искомую волновую функцию по полному набору $\{\Psi_m^{(0)}\}$:

$$\Psi = \sum_m c_m \Psi_m^{(0)} \quad (\text{П3.88})$$

и подставим это выражение в уравнение Шрёдингера (П3.85) с гамильтонианом (П3.86). Учитывая уравнение (П3.87), уравнение Шрёдингера может быть записано как

$$\sum_m c_m (E - E_m^{(0)}) \Psi_m^{(0)} = \sum_m c_m V \Psi_m^{(0)}. \quad (\text{П3.89})$$

Если уравнение (П3.89) умножить на $\Psi_k^{(0)}$ и проинтегрировать по всему пространству, то, учитывая тот факт, что набор $\{\Psi_m^{(0)}\}$ ортонормирован, получим

$$c_k (E - E_k^{(0)}) = \sum_m c_m V_{km}, \quad (\text{П3.90})$$

где $V_{km} = \langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_m^{(0)} \rangle$.

Представим теперь неизвестные E и c_m в виде ряда:

$$\begin{aligned} E &= E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots, \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots, \end{aligned} \quad (\text{П3.91})$$

где $E^{(1)}$ и $c_m^{(1)}$ — слагаемые одного порядка с V , $E^{(2)}$ и $c_m^{(2)}$ — одного порядка с V^2 и так далее. Будем искать поправки для n -го состояния. В уравнении (П3.88) в нулевом порядке будем иметь: $c_n^{(0)} = 1$ и $c_m^{(0)} = 0$ для $m \neq n$. Подстановка уравнения (П3.91) в (П3.90) приводит к следующему тождеству

$$\begin{aligned} & (c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \dots) \left[(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots) - E_k^{(0)} \right] = \\ & = \sum_m (c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots) V_{km}. \end{aligned} \quad (\text{П3.92})$$

Собрав в правой и левой части уравнения (П3.92) слагаемые одного порядка, получаем выражения для энергии и коэффициентов этого порядка. Например, для слагаемых первого порядка

$$c_k^{(0)} E_n^{(1)} + c_k^{(1)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = \sum_m c_m^{(0)} V_{km} = V_{kn}. \quad (\text{П3.93})$$

При $k = n$ получается выражение для $E_n^{(1)}$:

$$E_n^{(1)} = V_{nn} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle \quad (\text{П3.94})$$

с средним значением оператора возмущения на невозмущенных волновых функциях. При $k \neq n$ мы можем получить выражения для всех коэффициентов $c_k^{(1)}$, кроме $c_n^{(1)}$:

$$c_k^{(1)} = \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k \neq n. \quad (\text{П3.95})$$

Коэффициент $c_n^{(1)}$ может быть найден из условия нормировки для функции

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)}, \quad (\text{П3.96})$$

которое должно выполняться с точностью до первого порядка. По этой причине мы должны положить $c_n^{(1)} = 0$. Тогда

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_m' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}, \quad (\text{П3.97})$$

где штрих у знака суммы здесь и далее означает, что суммирование не содержит слагаемых, знаменатель которых обращается в нуль. Для уравнения (П3.97) это означает, что $m \neq n$. Возмущение смешивает основное состояние $\Psi_n^{(0)}$ со всеми невозмущенными состояниями:

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (\text{П3.98})$$

Поскольку набор $\{\Psi_m^{(0)}\}$ ортонормирован, то должно выполняться условие *промежуточной нормировки*

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle = 1. \quad (\text{П3.99})$$

Для применимости ТВ должно выполняться очевидное условие

$$\left| \Psi_n^{(1)} \right| \ll \left| \Psi_n^{(0)} \right| \quad (\text{П3.100})$$

или

$$|V_{mn}| \ll \left| E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right|. \quad (\text{П3.101})$$

В случае вырожденных состояний это неравенство не выполняется, и в этом

случае развит особый подход (см. учебники по квантовой механике, например [26]).

Собирая слагаемые второго порядка теории возмущений в уравнении (ПЗ.92), получаем выражение для поправок к энергии и волновой функции во втором порядке ТВ. Ниже представлены поправки к энергии второго $E_n^{(2)}$ и третьего $E_n^{(3)}$ порядков:

$$E_n^{(2)} = \sum'_m \frac{V_{nm}V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum'_m \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (\text{ПЗ.102})$$

где последнее равенство в уравнении (ПЗ.102) следует из условия $V_{nm} = V_{mn}^*$, что справедливо для эрмитовых операторов. Выражение для $E_n^{(2)}$ (ПЗ.102) может быть записано в компактной форме через $\Psi_n^{(1)}$ (уравнение (ПЗ.97)).

$$E_n^{(2)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(1)} \rangle. \quad (\text{ПЗ.103})$$

Выражение для поправки третьего порядка более сложное:

$$E_n^{(3)} = \sum'_k \sum'_m \frac{V_{nm}V_{mk}V_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - V_{nm} \sum'_m \frac{|V_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2}. \quad (\text{ПЗ.104})$$

ПЗ.3.2 Теория возмущений Мёллера–Плессе

Мёллер и Плессе [141] предложили использовать приближение ХФ в качестве оператора нулевого приближения и представить гамильтониан как

$$H = \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i) + V. \quad (\text{ПЗ.105})$$

Тогда возмущение будет определяться разностью

$$V = H - \sum_{i=1}^N \hat{h}^{HF}(i). \quad (\text{ПЗ.106})$$

Этот вид теории возмущений, названный *теорией возмущения Мёллера–Плессе* (MP), широко используется при расчетах молекулярных систем; применение теории возмущений при вычислении межмолекулярных взаимодействий обсуждается в разд. 3.2.1.3.

Волновой функцией нулевого приближения является N -электронная ХФ волновая функция, которая может быть найдена в приближении НХФ или ОХФ. Более часто применяется приближение НХФ. В этом случае

$$\Psi_0^{(0)} = \Psi_0^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_{1\alpha} \psi_{2\beta} \psi_{3\alpha} \dots \psi_{N\beta}|, \quad (\text{ПЗ.107})$$

если рассматривается основное состояние. Среднее значение энергии для состояния, описываемого волновой функцией (П3.107), следующее

$$E_0^{UHF} = \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle = \sum_{n=1}^N f_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}), \quad (\text{П3.108})$$

(ср. это выражение с выражением (П3.25) для конфигурации K_0 с двукратно занятыми орбиталями).

Найдем энергию в нулевом порядке теории возмущений. Она определяется как собственное значение оператора Гамильтона невозмущенного уравнения Шрёдингера:

$$H_0 \Psi_0^{(0)} = \left[\sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right] \Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)} \Psi_0^{(0)}. \quad (\text{П3.109})$$

В приближении НХФ

$$\begin{aligned} \hat{h}^{UHF}(i) \psi_{n\sigma}(i) &= \varepsilon_n \psi_{n\sigma}(i), \\ \varepsilon_n &= f_n + \sum_m (\alpha_{nm} - \beta_{nm}). \end{aligned} \quad (\text{П3.110})$$

Используя определение детерминанта (П2.24), получим

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \hat{h}^{UHF}(i) \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P(\psi_{1\alpha}(1) \psi_{2\beta}(2) \dots \psi_{N\beta}(N)) \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}^{UHF}(i) \psi_{1\alpha}(1) \psi_{2\beta}(2) \dots \psi_{N\beta}(N) \right) = \\ &= \left(\sum_{n=1}^N \varepsilon_n \right) \left(\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P \psi_{1\alpha}(1) \psi_{2\beta}(2) \dots \psi_{N\beta}(N) \right) = \\ &= \left(\sum_{n=1}^N \varepsilon_n \right) \Psi_0^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{П3.111})$$

Из уравнений (П3.109)–(П3.111) следует, что

$$E_0^{(0)} = \sum_n \varepsilon_n = \sum_n \left[f_n + \sum_m (\alpha_{nm} - \beta_{nm}) \right]. \quad (\text{П3.112})$$

Таким образом, $E_0^{UHF} \neq E_0^{(0)}$:

$$E_0^{UHF} = E_0^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{n,m} (\alpha_{nm} - \beta_{nm}), \quad (\text{П3.113})$$

что обусловлено тем, что в $E_0^{(0)}$ включена энергия взаимодействия каждого электрона самого с собой.

Поправка первого порядка в ТВ МП определяется соотношением (ПЗ.94).

$$\begin{aligned}
 E_0^{(1)} &= \left\langle \Psi_0^{UHF} \left| H - \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_0^{UHF} \right\rangle = \\
 &= \langle \Psi_0^{UHF} | H | \Psi_0^{UHF} \rangle - \left\langle \Psi_0^{UHF} \left| \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_0^{UHF} \right\rangle = \\
 &= E_0^{UHF} - \sum_n \varepsilon_n.
 \end{aligned} \tag{ПЗ.114}$$

Следовательно, с точностью до первого порядка энергия системы определяется как

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_0^{UHF}, \tag{ПЗ.115}$$

где использовано уравнение (ПЗ.112). Из уравнения (ПЗ.115) следует, что для улучшения оценок энергии в методе НХФ необходимо вычислять поправки второго порядка.

Согласно уравнению (ПЗ.102),

$$E_0^{(2)} = \sum_j' \frac{|V_{j0}|^2}{(E_0^{(0)} - E_j^{(0)})^2}. \tag{ПЗ.116}$$

Пусть K_1 отвечает НХФ волновой функции основного состояния, описываемой определителем (ПЗ.107). Волновые функции возбужденных состояний $\Psi_j^{(0)}(K_j)$ могут быть выбраны как в методе КВ (разд. ПЗ.2.2.2) в виде определителей для каждой возможной возбужденной конфигурации: однократно возбужденной $\Psi^{(0)}((K_1)_n^e)$, двукратно возбужденной $\Psi^{(0)}((K_1)_{nm}^{ei})$ и т. д. Матричные элементы равны:

$$\begin{aligned}
 V_{j0} &= \left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| H - \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_0^{(0)}(K_1) \right\rangle = \\
 &= \left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | H | \Psi_0^{(0)}(K_1) \right\rangle,
 \end{aligned} \tag{ПЗ.117}$$

поскольку

$$\begin{aligned}
 &\left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| \sum_i \hat{h}^{UHF}(i) \right| \Psi_0^{(0)}(K_1) \right\rangle = \\
 &= \left(\sum_n \varepsilon_n \right) \left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) \left| \Psi_0^{(0)}(K_1) \right\rangle = \left(\sum_n \varepsilon_n \right) \delta_{j0} = 0, \quad j \neq 0.
 \end{aligned}$$

Нетрудно доказать, что

$$\left\langle \Psi_j^{(0)}(K_j) | H | \Psi_0^{(0)}(K_1) \right\rangle \neq 0 \quad \text{только для } K_j = (K_1)_{nm}^{ei} \tag{ПЗ.118}$$

Утверждение (П3.118) справедливо по той причине, что матричные элементы (П3.118) равны нулю для всех трех-, четырех- и более кратно возбужденных конфигураций, поскольку гамильтониан содержит только одно- и двух-электронные операторы, а потому возбужденные конфигурации не могут отличаться от конфигурации основного состояния более чем на две орбитали. Однократно возбужденные конфигурации не смешиваются с конфигурацией основного состояния в силу теоремы Бриллюэна:

$$\left\langle \Psi^{(0)} \left((K_1)_n^e \right) \middle| H \middle| \Psi_0^{(0)} (K_1) \right\rangle = 0, \quad (\text{П3.119})$$

(доказательство этой теоремы см., например, в работе [142], приложение 4).

Поскольку в матричных элементах (П3.118) конфигурации отличаются на две орбитали, ненулевой вклад дает только кулоновское взаимодействие. В результате уравнение (П3.116) принимает следующий вид

$$E_0^{(2)} (\text{MPPT}) = \sum'_{n,m} \sum'_{e,i} \frac{\left| \left\langle \Psi^{(0)} \left((K_1)_{nm}^{ei} \right) \middle| \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \middle| \Psi^{(0)} (K_1) \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_n + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_i}. \quad (\text{П3.120})$$

Метод расчета с учетом поправок второго порядка

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = E_0^{HF} + E_0^{(2)}$$

обозначается как MP2. Были получены и поправки более высоких порядков [143]. Широко используется метод MP4(SDTQ), учитывающий поправки до четвертого порядка с одно-, двух-, трех- и четырехкратными возбужденными конфигурациями. Результаты таких расчетов весьма близки к результатам CCSD(T).

П3.3.3 Операторный формализм и теория возмущений Бриллюэна–Вигнера

Ряды теории возмущений становятся более компактными при использовании формализма операторов проектирования.

Обозначим как $|\Omega\rangle$ вектор, который принадлежит бесконечномерному гильбертову пространству и отвечает нормированной многоэлектронной функции Ω , так что $\langle \Omega | \Omega \rangle = 1$. Введем оператор¹⁾

$$\hat{P}_\Omega = |\Omega\rangle \langle \Omega|, \quad (\text{П3.121})$$

¹⁾ В случае ненормированных функций оператор (П3.121) нужно заменить на $\hat{P}_\Omega = \frac{|\Omega\rangle \langle \Omega|}{\langle \Omega | \Omega \rangle}$

действие которого на произвольный вектор $|\Phi\rangle$ оставляет только его компоненту вдоль вектора $|\Omega\rangle$. Тогда, используя обозначения Дирака, можно записать

$$\widehat{P}_\Omega |\Phi\rangle = |\Omega\rangle \langle \Omega | \Phi \rangle \quad (\text{ПЗ.122})$$

Следовательно, \widehat{P}_Ω есть *оператор проектирования*, то есть оператор, который проектирует вектор $|\Phi\rangle$ на вектор $|\Omega\rangle$. Если векторы $|\Omega\rangle$ и $|\Phi\rangle$ ортогональны, то есть $\langle \Omega | \Phi \rangle = 0$, то согласно уравнению (ПЗ.122) $\widehat{P}_\Omega |\Phi\rangle = 0$. Нетрудно доказать, что оператор \widehat{P}_Ω , как и все операторы проектирования, является идемпотентным, то есть

$$\widehat{P}_\Omega^2 = \widehat{P}_\Omega. \quad (\text{ПЗ.123})$$

Введем оператор, дополнительный к оператору \widehat{P}_Ω :

$$\widehat{Q}_\Omega = 1 - \widehat{P}_\Omega, \quad (\text{ПЗ.124})$$

проектирующий произвольный вектор $|\Phi\rangle$ на множество векторов, ортогональных $|\Omega\rangle$. Действительно:

$$\langle \Omega | \widehat{Q}_\Omega | \Phi \rangle = \langle \Omega | \Phi \rangle - \langle \Omega | \Omega \rangle \langle \Omega | \Phi \rangle = 0. \quad (\text{ПЗ.125})$$

Неизвестная функция в уравнении Шрёдингера (ПЗ.85) может быть представлена в виде суммы:

$$|\Psi_n\rangle = \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + |v\rangle, \quad (\text{ПЗ.126})$$

где $|v\rangle$ определяется возмущением и ортогональна невозмущенной функции:

$$\left\langle \Psi_n^{(0)} | v \right\rangle = 0 \quad (\text{ПЗ.127})$$

Это отвечает условию промежуточной нормировки (выражение (ПЗ.99)).

Обозначим проекционный оператор (ПЗ.121) на невозмущенное состояние $\left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle$ через \widehat{P}_0 , а дополнительный оператор — через \widehat{Q}_0 , тогда из уравнений (ПЗ.125)–(ПЗ.127) следует, что $\widehat{Q}_0 |\Psi_n\rangle = |v\rangle$ или

$$|\Psi_n\rangle = \left| \Psi_n^{(0)} \right\rangle + \widehat{Q}_0 |\Psi_n\rangle. \quad (\text{ПЗ.128})$$

Добавим в правую и в левую части уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (ПЗ.86) слагаемое $Z\Psi_n$, где Z — произвольное число,

$$(Z + H_0 + V) |\Psi_n\rangle = (Z + E_n) |\Psi_n\rangle. \quad (\text{ПЗ.129})$$

Уравнение (ПЗ.129) можно переписать в виде:

$$(Z - H_0) |\Psi_n\rangle = (Z - E_n + V) |\Psi_n\rangle.$$

Вводя обратный оператор $(Z - H_0)^{-1}$, мы можем записать уравнение для вектора (волновой функции) как

$$|\Psi_n\rangle = (Z - H_0)^{-1} (Z - E_n + V) |\Psi_n\rangle. \quad (\text{П3.130})$$

Чтобы найти результат действия обратного оператора $(Z - H_0)^{-1}$ на функцию $|\Psi_n\rangle$, необходимо разложить функцию $|\Psi_n\rangle$ по собственным векторам оператора H_0

$$|\Psi_n\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n^{(0)}\rangle.$$

Тогда можно показать, что

$$(Z - H_0)^{-1} |\Psi_n\rangle = \sum_n c_n (Z - E_n^{(0)})^{-1} |\Psi_n^{(0)}\rangle, \quad (\text{П3.131})$$

поскольку действие оператора $(Z - H_0)$ на правую и левую части уравнения (П3.131) приводит к следующему

$$\begin{aligned} (Z - H_0)(Z - H_0)^{-1} |\Psi_n\rangle &= \\ &= \sum_n c_n \frac{(Z - H_0)}{(Z - E_n^{(0)})} |\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n^{(0)}\rangle = |\Psi_n\rangle, \end{aligned}$$

что находится в полном согласии с определением обратного оператора.

Подставляя уравнение (П3.130) в правую часть уравнения (П3.128), получаем:

$$|\Psi_n\rangle = |\Psi_n^{(0)}\rangle + \widehat{R}_0(Z) (Z - E_n + V) |\Psi_n\rangle, \quad (\text{П3.132})$$

где $\widehat{R}_0(Z)$ обозначает так называемый *оператор резольвенты*

$$\widehat{R}_0(Z) = \widehat{Q}_0 (Z - H_0)^{-1} = (Z - H_0)^{-1} \widehat{Q}_0. \quad (\text{П3.133})$$

Уравнение (П3.132) решается итерационно. Вначале $|\Psi_n\rangle$ заменяется на вектор $|\Psi_n^{(0)}\rangle$, полученная функция $|\Psi_n^{(1)}\rangle$ затем подставляется вместо $|\Psi_n\rangle$ для того, чтобы получить $|\Psi_n^{(2)}\rangle$ и т. д. Это приводит к следующему ряду:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \widehat{R}_0(Z) (Z - E_n + V) \right\}^k |\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (\text{П3.134})$$

Для того чтобы найти энергию, необходимо преобразовать уравнение Шрёдингера

$$(H_0 + V) |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle, \quad (\text{П3.135})$$

выбрав E_n . Умножая уравнение (П3.135) на $\langle \Psi_n^{(0)} |$ слева, получаем

$$\langle \Psi_n^{(0)} | H_0 | \Psi_n \rangle + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n \rangle = E_n \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_n \rangle.$$

Действуя оператором H_0 на $\langle \Psi_n^{(0)} |$ и учитывая условие промежуточной нормировки (ПЗ.99), можно получить выражение для сдвига энергетического уровня:

$$E_n - E_n^{(0)} = \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n \rangle. \quad (\text{ПЗ.136})$$

Подставляя разложение (ПЗ.134) для $|\Psi_n\rangle$ в уравнение (ПЗ.136), определим разложение для сдвига энергии

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \Psi_n^{(0)} | V \left\{ \hat{R}_0(Z) (Z - E_n + V) \right\}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (\text{ПЗ.137})$$

Уравнения (ПЗ.134) и (ПЗ.137) позволяют выписать формулы теории возмущений *Рэля–Шрёдингера* (РШ) и *Бриллюэна–Вигнера* (БВ) во всех порядках ТВ. ТВ РШ получается, если $Z = E_n^{(0)}$. Можно проверить для низших порядков, что явные выражения будут точно теми же, что и полученные другим путем в разд. ПЗ.3.1. ТВ БВ следует из уравнений (ПЗ.134) и (ПЗ.137) в предположении, что $Z = E_n$. Выполним этот переход:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \hat{R}_0(E_n) V \right\}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle, \quad (\text{ПЗ.138})$$

$$E_n - E_n^{(0)} = \sum_{k=0}^{\infty} \langle \Psi_n^{(0)} | V \left\{ \hat{R}_0(E_n) V \right\}^k | \Psi_n^{(0)} \rangle. \quad (\text{ПЗ.139})$$

Затем учтем, что резольвента может быть переписана в виде ряда:

$$\hat{R}_0(E_n) = \frac{\hat{Q}_0}{E_n - H_0} = \sum_{m \neq n} \frac{|\Psi_m^{(0)}\rangle \langle \Psi_m^{(0)}|}{E_n - E_m^{(0)}}. \quad (\text{ПЗ.140})$$

Учитывая уравнение (ПЗ.140), первые слагаемые в ряду для энергии теории возмущений могут быть записаны как

$$E_n^{BW} = E_n^{(0)} + \langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | V | \Psi_m^{(0)} \rangle \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_m^{(0)}} + \dots \quad (\text{ПЗ.141})$$

Первые два слагаемых в уравнении (ПЗ.141) аналогичны слагаемым ТВ РШ. Начиная со второго порядка, энергия E_n , подлежащая определению, входит в знаменатель, так что выражение (ПЗ.141) является уравнением для вычисления E_n .

ПЗ.3.4 Вариационная теория возмущений

В этом разделе кратко изложены основные положения вариационной теории возмущений. Более детальное рассмотрение дано в книге Эпштейна [144].

Положим, что волновая функция $\Psi_n^{(0)}$ невозмущенной системы известна. Однако вычисление поправки к волновой функции $\Psi_n^{(1)}$, например по уравнению (ПЗ.97), связано с некоторыми сложностями. В этом случае оценка поправки к волновой функции может быть сведена к вариационной задаче.

Рассмотрим основное состояние. Положим, что функция Ψ_0 зависит не только от пространственных и спиновых координат x_i , но и от набора действительных или, в общем случае, комплексных параметров c_i :

$$\Psi_0 = \Psi_0(x_1, x_2, \dots, x_N; c_1, c_2, \dots, c_s). \quad (\text{ПЗ.142})$$

Как нам уже известно, уравнение Шрёдингера может быть получено на основе вариационного принципа (уравнение (ПЗ.23)) с соблюдением дополнительного условия (ПЗ.24). Тогда энергия

$$\tilde{E}_0 = \frac{\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}, \quad (\text{ПЗ.143})$$

найденная с приближенной функцией (ПЗ.142), будет оценкой сверху для наименьшего собственного значения E_0 , то есть для точной энергии, так что будет верно неравенство

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle - E_0 \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle \geq 0. \quad (\text{ПЗ.144})$$

Уравнение (ПЗ.144) может быть использовано для оценки $E_0^{(2)}$. Подставим разложения для энергии и волновой функции в ряд по степеням параметра малости κ

$$\Psi_0 = \sum_{k=0}^{\infty} \kappa^k \Psi_0^k, \quad E_0 = \sum_{k=0}^{\infty} \kappa^k E_0^k \quad (\text{ПЗ.145})$$

в уравнение (ПЗ.144) с $H = H_0 + V$ и потребуем, чтобы это неравенство выполнялось при всех значениях κ . Сбрав слагаемые при степенях κ^k , легко показать, что левая часть уравнения (ПЗ.144) обращается в нуль для слагаемых с $k = 0$ и $k = 1$. Слагаемое при κ^2 может быть записано как

$$\left\{ J \left[\Psi_0^{(1)} \right] - E_0^{(2)} \right\} \geq 0, \quad (\text{ПЗ.146})$$

где функционал имеет следующий вид:

$$J \left[\Psi_0^{(1)} \right] = \left\langle \Psi_0^{(1)} \left| H_0 - E_0^{(0)} \right| \Psi_0^{(1)} \right\rangle + 2 \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| V - E_0^{(1)} \right| \Psi_0^{(1)} \right\rangle. \quad (\text{ПЗ.147})$$

Этот функционал был впервые получен Хиллераасом [145]. Он записан для вещественных волновых функций. Если $\Psi_0^{(0)}$ — вещественная волновая функция, а $\Psi_0^{(1)}$ и V — комплексные функции, функционал $J \left[\Psi_0^{(1)} \right]$ принимает вид:

$$J \left[\Psi_0^{(1)} \right] = \left\langle \Psi_0^{(1)} \left| H_0 - E_0^{(0)} \right| \Psi_0^{(1)} \right\rangle + 2 \operatorname{Re} \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| V - E_0^{(1)} \right| \Psi_0^{(1)} \right\rangle. \quad (\text{ПЗ.147a})$$

С другой стороны, подстановка разложения (ПЗ.145) в уравнение Шрёдингера

и отбор слагаемых с одинаковыми степенями до κ^2 приводят к следующей системе уравнений:

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \Psi_n^{(0)} = 0, \quad (\text{ПЗ.148})$$

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \Psi_n^{(1)} = \left(E_n^{(1)} - V\right) \Psi_n^{(0)}, \quad (\text{ПЗ.149})$$

$$\left(H_0 - E_n^{(0)}\right) \Psi_n^{(2)} = \left(E_n^{(1)} - V\right) \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}. \quad (\text{ПЗ.150})$$

Решение этих уравнений позволяют получить выражения для обусловленных возмущением поправок, которые совпадают с теми, что были получены ранее в разд. ПЗ.3.1.

Если $\Psi_0^{(1)}$ — точная поправка к волновой функции в первом порядке, то из уравнения (ПЗ.146) следует

$$E_0^{(2)} = J \left[\Psi_0^{(1)} \right]. \quad (\text{ПЗ.151})$$

Замена первого слагаемого в функционале (ПЗ.147) на выражение, в котором учтено уравнение (ПЗ.149), приводит к формуле (ПЗ.103) для $E_n^{(2)}$. Другими словами, функционал $J \left[\Psi_0^{(1)} \right]$ позволяет получить верхнюю оценку для $E_0^{(2)}$. Можно также доказать, что уравнение (ПЗ.149) для поправки первого порядка непосредственно следует из приравнивания вариации функционала $J \left[\Psi_0^{(1)} \right]$ нулю.

На практике, функция $\Psi_n^{(1)}$ содержит различные вариационные параметры. При увеличении их числа приближенная функция все ближе приближается к точной. Это утверждение можно проиллюстрировать следующим примером. Пусть оператор возмущения V имеет следующий вид:

$$V = \sum_{i=1}^N x_i, \quad (\text{ПЗ.152})$$

где суммирование проводится по всем N электронам системы. В простейшем случае для вариационной поправки первого порядка $\Psi_0^{(1)}$ можно записать следующее выражение [146]:

$$\Psi_0^{(1)} = cV\Psi_0^{(0)}, \quad (\text{ПЗ.153})$$

где c рассматривается как вариационный параметр. Более усложненный вариант включает в себя большее число вариационных параметров и может быть представлен в следующем виде:

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_{m=1}^s c_m V_m \Psi_0^{(0)} \quad (\text{ПЗ.154})$$

где оператор V_1 определяется уравнением (ПЗ.152), а все последующие операторы V_2, V_3, \dots содержат все возможные произведения электронных координат, причем число сомножителей i в каждом слагаемом определяется порядком V_i .

Подставляя выражение (П3.154) в функционал Хиллерааса (П3.147) определяют c_m на основании вариационного принципа. А именно, полагая V_m и c_m действительными и учитывая ортогональность функций $\Psi_0^{(1)}$ и $\Psi_0^{(0)}$, получают уравнение:

$$\sum_n L_{mn} c_n = M_m, \quad (\text{П3.155})$$

где

$$L_{mn} = \langle \Psi_0^{(0)} | V_m (H_0 - E_0^{(0)}) V_n | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | V_n (H_0 - E_0^{(0)}) V_m | \Psi_0^{(0)} \rangle, \\ M_m = -2 \langle \Psi_0^{(0)} | V_1 V_m | \Psi_0^{(0)} \rangle.$$

Матрица $\|L_{mn}\|$ может быть упрощена при помощи соотношения

$$(H_0 - E_0^{(0)}) V_n | \Psi_0^{(0)} \rangle = [H_0, V_n] | \Psi_0^{(0)} \rangle,$$

где $\Psi_0^{(0)}$ принята равной точной собственной функции оператора H_0 . Вычисляя соответствующие коммутаторы, получим

$$L_{mn} = \left\langle \Psi_0^{(0)} \left| \sum_{i=1}^N (\nabla_i V_m) (\nabla_i V_n) \right| \Psi_0^{(0)} \right\rangle. \quad (\text{П3.156})$$

Подобные расчеты требуют знания точного вида волновой функции основного состояния. В случае молекул волновая функция $\Psi_0^{(0)}$ может быть найдена как решение уравнений Хартри-Фока. Следует помнить, что функция $\Psi_0^{(0)}$ полагается точной во всех формулах, указанных выше. В строгом смысле выполнение условия $J[\Psi_0^{(1)}] \geq E_0^{(2)}$ можно гарантировать только в этом случае. Проблема использования приближенной функции $\Psi_0^{(0)}$ детально рассмотрена в обзоре [147], где также представлены некоторые примеры различных вариационных принципов.

П3.3.5 Асимптотические разложения: аппроксиманты Паде

Доказательство сходимости рядов теории возмущений для реальных систем является довольно сложной проблемой. На практике ограничиваются не очень строгими аргументами, такими, например, как малость $E_0^{(2)}$ и $E_0^{(1)}$ по сравнению с $E_0^{(0)}$. В действительности, для каждого слагаемого в сумме $E_0^{(2)}$ (уравнение (П3.102)) должно быть выполнено неравенство (П3.101). В частности, для основного состояния необходимым условием является

$$\left| \langle \Psi_1^{(0)} | V | \Psi_0^{(0)} \rangle \right| \ll \left| E_0^{(0)} - E_1^{(0)} \right|. \quad (\text{П3.157})$$

Если это условие не выполняется, то говорят, что существует *квазивырождение*.

Условие (ПЗ.157) может быть записано в общем виде, справедливом при использовании матричного подхода к решению уравнения Шрёдингера. Пусть гамильтониан H_0 представлен в виде диагональной квадратной матрицы $(N \times N)$ с элементами $E_0^{(0)}, E_1^{(0)}, \dots, E_{N-1}^{(0)}$, а оператор возмущения V^{N-1} — в виде эрмитовой (или симметричной) матрицы с нулевыми диагональными элементами. Так называемая *норма* матрицы \mathbf{v} , обозначаемая как $|\mathbf{v}|$, определяется соотношением [148]:

$$|\mathbf{v}|^2 = \text{Sp}(\mathbf{v}^+ \mathbf{v}).$$

Можно доказать, что ряды ТВ РШ сходятся, если выполняется неравенство [148, 149]

$$|\mathbf{v}| < \frac{1}{2} (E_1^{(0)} - E_0^{(0)}) \quad (\text{ПЗ.158})$$

Для того, чтобы прояснить смысл этого неравенства, выпишем выражение для нормы симметричной матрицы ($v_{ik} = v_{ki}$) с нулевыми диагональными элементами

$$|\mathbf{v}|^2 = \sum_{i,k} v_{ik} v_{ki} = \sum_{i,k} v_{ki}^2 = 2 \sum_{i < k} v_{ki}^2. \quad (\text{ПЗ.159})$$

Следовательно условие (ПЗ.158) означает, что квадратный корень из суммы квадратов всех элементов матрицы оператора возмущения меньше, чем полуразность энергий невозмущенных состояний.

Если критерий (ПЗ.158) не выполнен, ряды теории возмущений сходятся, в большинстве случаев, асимптотически. Согласно Пуанкаре, *асимптотические ряды* определяются следующим образом [150]:

ряд $\sum_k c_k x^{-k}$... считается асимптотическим, сходящимся в смысле Пуанкаре к функции $f(x)$, если для любого положительного целого N

$$\lim_{x \rightarrow \infty} x^N \left[f(x) - \sum_{k=0}^N c_k x^{-k} \right] = 0, \quad (\text{ПЗ.160})$$

даже если для определенного x

$$\lim_{N \rightarrow \infty} x^N \left[f(x) - \sum_{k=0}^N c_k x^{-k} \right] = \infty. \quad (\text{ПЗ.161})$$

Как правило, для каждого значения x асимптотический ряд расходится. Тем не менее существует оптимальное число N , при котором функция приближенно представляется рядом. Для фиксированного N и больших значений x функцию $f(x)$ можно аппроксимировать асимптотическим рядом с любой, наперед заданной точностью.

Примером такого ряда служит ряд Эйлера:

$$f(x) = 1 - 1!x + 2!x^2 - 3!x^3 + \dots, \quad (\text{П3.162})$$

который может быть связан с формальным разложением функции

$$f(x) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-t}}{1+xt} dt \quad (\text{П3.163})$$

в ряд Тейлора. Проблема аппроксимации расходящихся рядов аналитической функцией может быть решена при помощи метода *Паде-аппроксимантов* [151–153].

Идея этого метода состоит в следующем. Положим, что данная функция $f(x)$ представима в виде ряда Тейлора

$$f(x) = \sum_k c_k x^k, \quad (\text{П3.164})$$

который сходится на заданном интервале. Обрывая это разложение на n -м слагаемом, получаем полином, который хорошо аппроксимирует функцию вблизи нуля. Коэффициенты этого разложения c_k могут быть использованы для построения других аппроксимирующих функций, которые могут представлять данную функцию при тех значениях x , где ряд Тейлора становится расходящимся. В приближении Паде $f(x)$ аппроксимируется отношением двух полиномов $P_m(x)$ и $Q_n(x)$ степени m и n соответственно

$$\begin{aligned} f(x) &\simeq \frac{P_m(x)}{Q_n(x)}, \\ P_m(x) &= a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_mx^m, \\ Q_n(x) &= 1 + b_1x + b_2x^2 + \dots + b_nx^n. \end{aligned} \quad (\text{П3.165})$$

Коэффициент b_0 полагается равным единице. Следовательно, общее число коэффициентов равно $m+n+1$. Рациональная дробь $P_m(x)/Q_n(x)$ обозначается как *Паде-аппроксимант* $[m/n]$, если выполняется следующее условие:

$$f(x) - \frac{P_m(x)}{Q_n(x)} = o(x^{n+m+1}). \quad (\text{П3.166})$$

Это условие позволяет выразить $(m+n+1)$ чисел a_i и b_i через $(m+n+1)$ коэффициентов c_k ряда Тейлора (П3.164). Полиномы $P_m(x)$ и $Q_n(x)$ могут

быть представлены как определители¹⁾ [151]

$$P_m(x) = \begin{vmatrix} c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & \cdots & c_{m+1} \\ c_{m-n+2} & c_{m-n+3} & \cdots & c_{m+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{j=n}^m c_{j-n}x^j & \sum_{j=n-1}^m c_{j-n+1}x^j & \cdots & \sum_{j=0}^m c_jx^j \end{vmatrix} \quad (\text{ПЗ.167})$$

$$Q_n(x) = \begin{vmatrix} c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & \cdots & c_{m+1} \\ c_{m-n+2} & c_{m-n+3} & \cdots & c_{m+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x^n & x^{n-1} & \cdots & 1 \end{vmatrix}. \quad (\text{ПЗ.168})$$

В уравнениях (ПЗ.167) и (ПЗ.168) коэффициенты c_k обращаются в нуль, если $j < 0$.

В качестве примера применения Паде-аппроксимантов рассмотрим ряд Эйлера (ПЗ.162) и построим первые аппроксиманты

$$\begin{aligned} [1/1] &= \frac{1+x}{1+2x}, & [1/2] &= \frac{1+3x}{1+4x+2x^2}, \\ [2/2] &= \frac{1+5x+2x^2}{1+6x+6x^2}, & [1/3] &= \frac{1+8x+11x^2}{1+3x+18x^2+6x^3}. \end{aligned}$$

Согласно теории Паде-аппроксимантов [151], аппроксимант $[n/n]$ дает верхнюю оценку для аппроксимируемой функции, а аппроксимант $[n-1/n]$ дает нижнюю оценку. Для $x = 1$

$$\begin{aligned} [1/1]_{x=1} &= 0,6666, & [1/2]_{x=1} &= 0,5714, \\ [2/2]_{x=1} &= 0,6154, & [2/3]_{x=1} &= 0,5882, \\ & \vdots & & \vdots \\ [6/6]_{x=1} &= 0,5968, & [5/6]_{x=1} &= 0,5960. \end{aligned}$$

Точное значение функции (ПЗ.163) при $x = 1$ таково: $f(1) = 0,5963$. Видно, что интервал между верхней и нижней границей очень мал, а сами границы стремятся к точному значению.

Метод аппроксимантов Паде был широко использован при вычислении дисперсионных коэффициентов C_n по формуле Казимира–Польдера (гл. 2, уравнение (2.69)). Нижняя граница для $\alpha(i\omega)$ и, следовательно, для коэффициентов C_n находится с помощью аппроксиманта $[n-1/n]$. При этом, однако, аппроксимант $[n/n]$ не дает оценки для верхней границы, поскольку он приближается к конечному пределу при $\omega \rightarrow \infty$, и интеграл по частотам в уравнении (2.69)

¹⁾ Если $f(x)$ — рациональная дробь, Паде-аппроксимант для определенных значений m и n дает ее точное значение. В этом случае следующие Паде-аппроксиманты уже не определяются выражениями (ПЗ.167) и (ПЗ.168), становясь равными нулю.

теряет смысл. Способ получения верхней оценки для C_6^{AB} обсуждается в книге [154, гл. 2].

Обобщение метода Паде, которое включает в себя одновременную аппроксимацию данной функции в нескольких точках, то есть многоточечные Паде-аппроксиманты, обсуждаются в работах [155, 156]. Метод Паде-аппроксимантов также применялся при изучении поверхностей потенциальной энергии [157–160].

Литература

1. D.W. Jepsen and J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **32**, 1323 (1960).
2. A. Dalgarno and R. McCarroll, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A237**, 383 (1956); *ibid* **A239**, 413 (1957).
3. A. Fröman, *J. Chem. Phys.* **36**, 1490 (1962).
4. J.O. Hirschfelder and W.J. Meath, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 3 (1967).
5. B. Sutcliffe, in *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*, ed. S. Wilson, Wiley & Sons, Chichester, 2003, Vol.1, Chapters 31 and 32.
6. M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. der Phys. (Leipzig)* **84**, 457 (1927).
7. M. Born, *Göttingen Nachr. Acad. Wiss. Natl. Kl.* p.1 (1951).
8. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystall Lattice*. Oxford University Press, London (1956).
9. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **103**, 1792 (1995).
10. W. Kołos and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98**, 3960 (1993).
11. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1851 (1993).
12. H. Sellers and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **103**, 463 (1984).
13. B.H. Lengsfeld and D.R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **84**, 348 (1986).
14. N.C. Handy, Y. Yamaguchi, and H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **84**, 4481 (1986).
15. N.C. Handy and A.M. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 425 (1996).
16. R. Engleman, *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, Wiley & Sons, New York, 1972.
17. I.B. Bersuker and V.Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
18. A. Kuppermann, in *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, eds. R.E. Wayatt and J.Z.H. Zang, Marcel Dekker, New York, 1996, pp. 411-472.
19. H. Köppel and W. Domske, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P.v.R. Schleyer, Wiley & Sons, Chichester, 1998, pp.3166-3182.
20. D. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6277 (2001).
21. A.J.C. Varandas, in *Fundamental World of Quantum Chemistry*, eds. E.J. Brändas and E.S. Kryachko, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 2003, Vol.2, pp.33-92.
22. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89, 111 (1928).
23. V.A. Fock, *Zs. f. Phys.* **61**, 126 (1930); *Ibid* **62**, 795 (1930).
24. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
25. C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960).
26. Л.Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. *Теоретическая физика. т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория.*—М.: Физматлит, 1982.

27. И.Г. Каплан, *Симметрия многоэлектронных систем.*—М.: Наука, 1969.
28. J.A. Pople and R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **22**, 57 (1954).
29. E. Hylleraas, *Zs. f. Phys.* **54**, 347 (1929).
30. C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **112**, 1649 (1958); *Ibid.* **126**, 1470 (1962).
31. C. Schwarz, *Phys. Rev.* **128**, 1146 (1962).
32. N.M. James and A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
33. W. Kołos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **43**, 2429 (1965).
34. W. Kołos and L. Wolniewicz, *Chem. Phys. Lett.* **24**, 457 (1974).
35. W. Kołos and J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98**, 3960 (1993).
36. L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **99**, 1851 (1993); *Ibid.* **103**, 1792 (1995).
37. N.M. James and A.S. Coolidge, *Phys. Rev.* **49**, 688 (1936).
38. J.P. Perkins, *Phys. Rev. A* **8**, 700 (1973).
39. J.S. Sims, S.A. Hadstrom, D. Munch, and C. Bunge, *Phys. Rev. A* **13**, 560 (1976).
40. D.C. Clary, *Mol. Phys.* **34**, 793 (1977).
41. D.C. Clary and N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 483 (1977).
42. W. Klopper and W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **134**, 17 (1987).
43. W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 583 (1991).
44. J. Noga and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **101**, 7738 (1994).
45. J. Noga, W. Klopper, and W. Kutzelnigg, in *Recent Advances in Coupled-Cluster methods*, ed. R.J. Bartlett, World Scientific, Singapore, 1997, pp.1-48.
46. W. Klopper in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P.v.R. Schleyer, Wiley & Sons, Chichester, 1998, pp.2352-2375.
47. W. Klopper and J. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **99**, 5167 (1993).
48. H. Müller, W. Kutzelnigg, and J. Noga, *Mol. Phys.* **92**, 535 (1997).
49. A. Halkier, W. Klopper, T. Helgaker, P. Jørgensen, and P.R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **111**, 9157 (1999).
50. С. Уилсон, *Электронные корреляции в молекулах.* — М.: Мир, 1987.
51. C.B. Bauschlicher, Jr., S.R. Langhoff, and P.R. Taylor, *Adv. Chem. Phys.* **77**, 103 (1990).
52. J. Olsen, P. Jørgensen, and J. Simons, *Chem. Phys. Lett.* **169**, 463 (1990).
53. A.O. Matruschenkov, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 559 (1994).
54. E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1976.
55. C.F. Bender and E.R. Davidson, *J. Phys. Chem.* **70**, 2675 (1966).
56. J. Frenkel, *Wave Mechanics*, Oxford University Press, London-New York, 1934.
57. C. Das and A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.* **44**, 87 (1966).
58. A. Veillard and E. Clementi, *Theor. Chim. Acta.* **7**, 133 (1967).
59. H. -J. Werner, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 1 (1987).
60. B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987).
61. R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 63 (1987).
62. P. J. Knowles and H. -J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
63. F. Coester, *Nucl. Phys.* **7**, 421 (1958).
64. F. Coester and H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
65. R. F. Bishop and H. Kümmel, *Physics Today*, March, p. 52 (1987).
66. J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
67. J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1969).
68. R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1986).
69. J. Paldus, in *Methods in Computational Molecular Physics*, NATO ASI Series, eds. S. Wilson and J.H.F. Diercksen, Plenum Press, New York, 1992, pp. 99-194.

70. R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, ed. D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore, Part II, 1995, pp. 1047-1131.
71. J. Paldus and X. Li, *Adv. Chem. Phys.* **110**, 1 (1999).
72. P. Čarski and M. Urban, *Ab Initio Calculations*, Springer-Verlag, Berlin, (1980).
73. R. J. Bartlett and G. D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 561 (1978).
74. J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, **14**, 545 (1978).
75. J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987).
76. G. E. Scuseria and H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 382 (1988).
77. J. D. Watts and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **93**, 6104 (1990).
78. S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **97**, 4282 (1992).
79. K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
80. K. Raghavachari and J. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100**, 12960 (1996).
81. M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **100**, 13213 (1996).
82. X. Li and J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **115**, 5759 (2001).
83. B. Jeziorski and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A* **24**, 1668 (1981).
84. S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **95**, 8227 (1991).
85. U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.* **110**, 6171 (1999).
86. X. Li and J. Paldus, *J. Chem. Phys.* **110**, 2844 (1999).
87. I. Hubač, J. Mášik, P. Mach, J. Urban, and P. Babinec, in *Computational Chemistry. Reviews of Current Trends*, ed. J. Leszczynski, World Scientific, Singapore, Vol. 3, 1999, pp. 1-48.
88. I. Hubač and W. Wilson, *J. Phys. B* **33**, 365 (2000).
89. I. Hubač, J. Pittner, and P. Čársky, *J. Chem. Phys.* **112**, 8779 (2000).
90. J. Pittner, *J. Chem. Phys.* **118**, 10876 (2003).
91. P. Piecuch and K. Kowalski, in *Computational Chemistry. Reviews of Current Trends*, ed. J. Leszczynski, World Scientific, Singapore, Vol. 5, 2000, pp. 1-105.
92. K. Kowalski and P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* **113**, 18 (2000).
93. K. Kowalski and P. Piecuch, *Chem. Phys. Lett.* **344**, 165 (2001).
94. I. Özkan, A. Kinal, and M. Balei, *J. Phys. Chem. A* **108**, 507 (2004).
95. R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
96. E. S. Kryacko and E. V. Ludena, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1990.
97. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 335 (1960).
98. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
99. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
100. D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin Press, New York, 1963.
101. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
102. O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **107**, 5007 (1997).
103. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
104. J. C. Stoddart and N. H. March, *Ann. Phys. (New York)* **64**, 174 (1971).
105. M. M. Pant and A. K. Rajagopal, *Solid State Commun.* **10**, 1157 (1972).
106. T. Ziegler, A. Rauk, and E. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **43**, 261 (1977).
107. T. Ziegler, *Chem. Rev.* **91**, 651 (1991).
108. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
109. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
110. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).

111. J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, eds. P. Ziesche and H. Eschrig, Akademic Verlag, Berlin, 1991.
112. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
113. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
114. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
115. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
116. H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **108**, 9624 (1998).
117. L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **106**, 1063 (1997).
118. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
119. F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **109**, 6264 (1998).
120. J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
121. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
122. V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, and J.P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
123. J.P. Perdew, J.Tao, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 6898 (2004).
124. X. Xu and W.A. Goddard, III, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 2673 (2004).
125. X. Xu and W.A. Goddard, III, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2305 (2004).
126. Y. Zhao, J. Lynch, and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2715, 4786 (2004).
127. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6908 (2004).
128. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **1**, 415 (2005).
129. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **109**, 6624 (2005).
130. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **109**, 5656 (2005).
131. K. Burke and E. K. U. Gross, in *Density Functional: Theory and Applications*, ed. D. Joubert, Springer-Verlag, Berlin 1998, pp. 116-146.
132. M. E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 5134 (1998).
133. M. Levy and A. Nagy, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4361 (1999).
134. A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4229 (2000).
135. I. B. Bersuker, *J. Comput. Chem.* **18**, 260 (1997).
136. I. G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **89**, 268 (2002).
137. U. von Barth, *Phys. Rev.* **20**, 1693 (1979).
138. O. Gunnarsson and R. O. Jones, *Physica Scr.* **21**, 394 (1980).
139. B. I. Dunlap, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 287 (1987).
140. A. Nagy, *Phys. Reports* **298**, 1 (1998).
141. C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 611 (1934).
142. Дж. Слэтер, *Электронная структура молекул*.—М.: Мир, 1965.
143. R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **14**, 91 (1978).
144. С. Эпштейн, *Вариационный метод в квантовой химии*.—М.: Мир, 1977.
145. E. Hylleraas, *Zs. f. Phys.* **65**, 209 (1930).
146. J. G. Kirkwood, *Phys. Zs.* **33**, 57 (1931).
147. J. O. Hirschfelder, W. Byers Brown, and S.T. Epstein, *Adv. Quant. Chem.* **1**, 255 (1964).
148. J. Killenbeck, *Rep. Progr. Phys.* **40**, 964 (1977).
149. T. Kato, *Perturbation Theory of Linear Operators*, Springer-Verlag, Berlin, 1966.

150. Э. Т. Уиттекер, Дж. Н. Ватсон, *Курс современного анализа*.—М.: Физматгиз, 1963.
151. G. A. Baker, Jr., *Essentials of the Padé Approximants*, Academic Press, New York, 1975.
152. *Padé Approximants and Their Applications*, ed. P.R. Graves-Morris, Academic Press, New York, 1973.
153. J. Gilewicz, *Lecture Notes in Mathematics*, Springer-Verlag, Berlin, 1973.
154. И.Г. Каплан, *Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий*.—М.: Наука, 1982.
155. S.T. Epstein and M.F. Barnaley, *J. Math. Phys.* **14**, 314 (1973).
156. А.А. Нудельман, А.В. Тулуб, *Теор. математ. физика* **39**, 359 (1979).
157. S. T. Epstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 4716 (1968).
158. E. Brandas and D.A. Micha, *J. Math. Phys.* **13**, 155 (1972).
159. K. D. Jordan, J. L. Kinsey, and R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **61**, 911 (1974).
160. E. S. Kryachko, *Chem. Phys. Lett.* **116**, 411 (1985).
161. * И.Г. Каплан, А.Ф. Максимов, *Теор. Экспер. Химия* **9**, 147 (1973).
162. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2701 (2005).
163. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
164. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5121 (2006).
165. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13126 (2006).
166. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 289 (2007).
167. * Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc. (in press)* DOI: 10.1007/s00214-007-0310-x.
168. * I.G. Kaplan, *J. Mol. Struct.* **838**, 39 (2007).
169. * I.G. Kaplan, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 2595 (2007).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	7
Предисловие к английскому изданию	9
Глава 1. Вводная глава	11
1.1 Предмет межмолекулярных взаимодействий и его особенности	11
1.2 Краткий исторический обзор	14
1.3 Концепция межатомных потенциалов и адиабатическое приближение	22
1.4 Общая классификация межмолекулярных взаимодействий	28
Литература	33
Глава 2. Типы межмолекулярных взаимодействий: качественная картина	36
2.1 Прямые электростатические взаимодействия	36
2.1.1 Общие выражения	36
2.1.2 Мультипольные моменты	38
2.1.3 Мультиполь-мультипольное взаимодействие	46
2.2 Резонансное взаимодействие	51
2.3 Поляризационное взаимодействие	53
2.3.1 Индукционное взаимодействие	54
2.3.2 Дисперсионные взаимодействия	56
2.4 Обменное взаимодействие	62
2.5 Эффекты запаздывания в дальнедействующих взаимодействиях	70
2.6 Релятивистские (магнитные) взаимодействия	76
2.7 Взаимодействие между макроскопическими телами	83
Литература	89
Глава 3. Расчет межмолекулярных взаимодействий	94
3.1 Большие расстояния	94
3.1.1 Вывод общего выражения для мультипольного разложения оператора кулоновского взаимодействия	94
3.1.2 Энергия взаимодействия двух атомов в S-состояниях	100
3.1.3 Дисперсионные и индукционные взаимодействия молекулярных систем	104
3.1.4 Сходимость мультипольного разложения	108
3.1.5 Устранение расходимости мультипольного разложения	116
3.2 Промежуточные и малые расстояния	122
3.2.1 Теория возмущений с учетом электронного обмена	122
3.2.2 Вариационные методы	134
Литература	151

Глава 4. Неаддитивность межмолекулярных взаимодействий	160
4.1 Физическая природа неаддитивности и определение многочастичных сил	160
4.2 Проявления неаддитивных эффектов	165
4.3 Теория возмущений и многочастичное разложение	170
4.3.1 Общие формулы	170
4.3.2 Доказательство аддитивности дисперсионной энергии во втором порядке ТВ	174
4.3.3 Дисперсионная энергия в высших порядках	175
4.4 Многочастичные эффекты в атомных кластерах	179
4.4.1 Кластеры инертных газов	179
4.4.2 Кластеры металлов	179
4.4.3 Природа связывания в кластерах щелочноземельных металлов	184
4.5 Схема атом-атомных потенциалов и неаддитивность	195
Литература	201
Глава 5. Модельные потенциалы	205
5.1 Полуэмпирические модельные потенциалы	205
5.1.1 Потенциал жестких сфер	205
5.1.2 Потенциал Леннард-Джонса	206
5.1.3 Модификации потенциала Леннард-Джонса	208
5.1.4 Потенциал Бакингема	210
5.1.5 Модификации потенциала Бакингема	211
5.1.6 Потенциалы, описывающие спектроскопические свойства двухатомных молекул	213
5.1.7 Анизотропные потенциалы	220
5.1.8 Экранированный кулоновский потенциал	226
5.1.9 Потенциал Борна–Майера	228
5.1.10 Многопараметрический потенциал Бойса–Шавитта	229
5.1.11 Комбинированные (кусочногладкие) потенциалы	230
5.1.12 Модельные потенциалы при изучении металлов и полупроводников	232
5.1.13 Модельные потенциалы, параметризованные по результатам неэмпирических расчетов потенциальных поверхностей	239
5.2 Определение параметров модельных потенциалов	244
5.3 Реконструкция потенциалов на основе экспериментальных данных ..	249
5.3.1 Метод Ридберга–Клейна–Риса	250
5.3.2 Обратная задача рассеяния	252
5.3.3 Построение потенциалов из термодинамических данных	259
5.4 Методы глобальной оптимизации	260
5.4.1 Постановка задачи	260
5.4.2 Симулированный отжиг	262
5.4.3 Методы деформации гиперповерхности	264
5.4.4 Генетический алгоритм	269
Литература	274
Приложение 1. Фундаментальные постоянные и таблица перевода единиц	282
Приложение 2. Необходимые математические сведения	284
П2.1 Векторное и тензорное исчисления	284
П2.1.1 Определение вектора; сложение векторов	284
П2.1.2 Скалярное и векторное произведения. Смешанное произведение	285

П2.1.3	Определители	289
П2.1.4	Векторный анализ. Градиент, дивергенция и ротор	290
П2.1.5	Векторные пространства и матрицы	293
П2.1.6	Тензоры	297
П2.2	Теория групп	300
П2.2.1	Свойства групповых операций	300
П2.2.2	Представления групп	306
П2.2.3	Группа перестановок	319
П2.2.4	Группы линейных преобразований. Группа трехмерных вращений	325
П2.2.5	Точечные группы	331
П2.2.6	Неприводимые тензорные операторы. Сферические тензоры ...	340
Литература	345
Приложение 3.	Квантово-механические расчеты многоэлектронных систем	347
П3.1	Адиабатическое приближение	347
П3.2	Вариационные методы	351
П3.2.1	Метод самосогласованного поля	351
П3.2.2	Методы учета электронной корреляции	358
П3.3	Теория возмущений	371
П3.3.1	Теория возмущений Рэлея–Шрёдингера	372
П3.3.2	Теория возмущений Мёллера–Плессе	374
П3.3.3	Операторный формализм и теория возмущений Бриллюэна–Вигнера	377
П3.3.4	Вариационная теория возмущений	380
П3.3.5	Асимптотические разложения: аппроксиманты Паде	383
Литература	387

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для операционных систем Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Научное электронное издание

Каплан Илья Григорьевич

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.
ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ, КОМПЬЮТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ
И МОДЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ**

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор *Е. И. Тулина*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Д. С. Безруков*

Подписано к использованию 21.10.14.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>



Каплан Илья Григорьевич — с 1992 г. профессор Автономного национального университета Мехико, ранее много лет возглавлял теоретический отдел в Обнинском филиале НИФХИ имени Л. Я. Карпова. Как ученый сформировался в научной школе академика Л. Д. Ландау. Широко известен как специалист в области применения теории групп в квантовой химии, изучения межмолекулярных взаимодействий и электронной структуры молекул и кластеров. Автор более 200 научных публикаций, в том числе 7 научных монографий.

В книге наряду с описанием различных типов межмолекулярных взаимодействий изложены современные методы расчета молекулярных систем. Представлено наиболее полное собрание модельных потенциалов, применяемых при компьютерном моделировании в физике, химии и молекулярной биологии. Приведен необходимый математический аппарат.

Для специалистов в области теоретической химии, химической физики и молекулярной биологии, а также студентов университетов.

Из отзывов о книге

Это лучшая книга по нековалентным взаимодействиям из всех, которые я когда-либо держал в руках. Я рекомендую ее тем, кто интересуется этими проблемами.

Prof. Donald G. Truhlar, University of Minnesota, Minneapolis
[Theor. Chem. Account, 2008, **121**, 103]

Книга содержит полное изложение современного состояния знаний о межмолекулярных взаимодействиях — проблема, которая имеет большое значение в физике и науках о жизни.

Prof. Lucian Piela, Warsaw University
[Physics Today, 2007, July, 64]