

В. М. ТАТЕВСКИЙ

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАЗЛОЖЕНИЯ
ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА МОЛЕКУЛЫ
ПО СТРУКТУРНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 13 VI 1972)

Согласно основным постулатам классической теории строения молекул (см., например, ⁽¹⁾), ряд свойств молекулы, в том числе электрический дипольный момент, могут быть связаны с ее строением приближенным уравнением вида

$$P_M = \sum_{\mathfrak{A}} p_{\mathfrak{A}} + \sum_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})} p_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})}, \quad (1)$$

где P_M — некоторое свойство молекулы, $p_{\mathfrak{A}}$ — парциальное значение свойства P , сопоставляемое эффективному атому $\mathfrak{A}$, $p_{(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})}$ парциальное значение свойства P , сопоставляемое паре эффективных атомов $(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$. Суммирование в первой сумме ведется по всем эффективным атомам $\mathfrak{A}$ молекулы, во второй сумме — по всем парам $(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$ эффективных атомов в молекуле.

Очевидно, что в уравнении (1) суммирование по атомам и парам атомов может быть заменено суммированием по ядрам и парам ядер соответствующих эффективных атомов. Тогда, в частности, для электрического дипольного момента уравнение (1) может быть записано в виде

$$\mu = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} + \sum_{(\alpha, \beta)} \mu_{(\alpha, \beta)}, \quad (2)$$

где μ — момент молекулы, μ_{α} — момент, сопоставляемый ядру с номером α , $\mu_{(\alpha, \beta)}$ — момент, сопоставляемый паре ядер с номерами α и β . В уравнении (1) или (2) предполагается, что парциальные моменты μ_{α} , $\mu_{(\alpha, \beta)}$, сопоставляемые отдельным ядрам или парам ядер, определяются только параметрами соответствующих эффективных атомов или пар эффективных атомов в локальных системах координат, связанных с фрагментом молекулы, в который эти структурные элементы (атомы, пары атомов) входят.

Ниже мы покажем, что общее квантовомеханическое выражение для дипольного момента любой молекулы для произвольной фиксированной конфигурации ядер может быть приведено к виду математически эквивалентному уравнению (2) классической теории. В предшествующей работе автора и сотрудников ⁽²⁾ этот вопрос был решен в рамках приближенного метода Фока — Рузана. В этой работе указанный вопрос решается, исходя из точной волновой функции электронного уравнения без использования приближенных методов. В работе ⁽³⁾ был решен аналогичный вопрос для энергии образования молекулы из свободных атомов при использовании волновой функции, являющейся точным решением электронного уравнения.

Пусть имеется молекула, содержащая K ядер с зарядами (в атомных единицах) Z_{α} ($\alpha = 1, 2, \dots, K$) и N электронов (заряд каждого равен — 1 в атомных единицах). Пусть при некоторой произвольной ядерной конфи-

гурации (например, равновесной) электронное состояние молекулы описывается функцией Ψ , зависящей от $3N$ пространственных и N спиновых координат электронов, удовлетворяющей общим требованиям квантовой механики (однозначность, непрерывность, интегрируемость квадрата модуля, антисимметричность по отношению к перестановкам пространственных и спиновых координат любой пары электронов).

Тогда общее квантовомеханическое выражение для дипольного момента молекулы в рассматриваемом электронном состоянии дается формулой

$$\mu = \int \Psi^* \left(\sum_{a=1}^K Z_a \mathbf{r}_a - \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right) \Psi dV. \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{r}_a$ — радиус-вектор ядра с номером a , $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор электрона с номером i в выбранной (произвольной) внешней системе координат.

Из нормированности и антисимметричности Ψ следует

$$\mu = \sum_a Z_a \mathbf{r}_a - N \int \Psi^* \mathbf{r}_e \Psi dV. \quad (4)$$

Здесь

$$dV = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N, \quad d\tau_i = dx_i dy_i dz_i,$$

$\sigma_1, \dots, \sigma_N$ — спиновые координаты электронов, $\mathbf{r}_e$ — радиус-вектор электрона в выбранной внешней системе координат. Из определения электронной плотности ρ_e

$$\rho_e(x, y, z) = -N \int \Psi^* \Psi d\tau_2 \dots d\tau_N d\sigma_1 \dots d\sigma_N \quad (5)$$

следует, что выражение (4) может быть представлено в виде

$$\mu = \sum_a Z_a \mathbf{r}_a + \int \rho_e \mathbf{r}_e d\tau, \quad d\tau = dx dy dz. \quad (6)$$

Разобьем весь объем пространства вокруг ядер на сумму объемов V_a ($a = 1, 2, \dots, K$). Каждый из объемов V_a выберем так, чтобы он включал ядро с номером a , и сопоставим этому ядру. Тогда вместо выражения (6) получим

$$\mu = \sum_a Z_a \mathbf{r}_a + \sum_a \int_{V_a} \rho_e \mathbf{r}_e d\tau. \quad (7)$$

Представим радиус-вектор электрона $\mathbf{r}_e$ в виде

$$\mathbf{r}_e = \mathbf{r}_a + \mathbf{r}_{ea}. \quad (8)$$

Тогда из (7) получим

$$\mu = \sum_a \left(Z_a + \int_{V_a} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_a + \sum_a \int_{V_a} \rho_e \mathbf{r}_{ea} d\tau. \quad (9)$$

Члены второй суммы в этом выражении уже не зависят от выбранной внешней системы координат.

Преобразуем первую сумму так, чтобы ее слагаемые также не зависели от выбранной внешней системы координат. Для этого рассмотрим все пары ядер. Для каждой из пар ядер с номерами α и β введем числа $v_{\alpha\beta}$ и $v_{\beta\alpha}$, удовлетворяющие условиям

$$v_{\alpha\beta} \left(Z_\alpha + \int_{V_\alpha} \rho_e d\tau \right) + v_{\beta\alpha} \left(Z_\beta + \int_{V_\beta} \rho_e d\tau \right) = 0, \quad \alpha \leq \beta = 1, 2, \dots, K, \quad (10)$$

и условиям

$$\sum_\beta v_{\alpha\beta} = 1, \quad \alpha = 1, 2, \dots, K. \quad (11)$$

K чисел $v_{\alpha\alpha}$ могут быть выбраны так, что все они равны нулю, так как при этом условия (10) удовлетворяются. $K(K-1)$ чисел $v_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$)

должны удовлетворять еще $K(K-1)/2$ условиям вида (11). Общее число условий $\frac{K(K-1)}{2} + K = \frac{K(K+1)}{2}$ всегда (при $K \geq 3$) для многоатомной молекулы меньше (или равно) числу чисел $\nu_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$). Эти уравнения совместны, среди них $(K-1)(K+2)/2$ независимых, поэтому искомые числа $\nu_{\alpha\beta}$ всегда могут быть определены.

Теперь покажем, что

$$\sum_{(\alpha, \beta)} \left\{ \nu_{\alpha\beta} \left(Z_{\alpha} + \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\alpha} + \nu_{\beta\alpha} \left(Z_{\beta} + \int_{V_{\beta}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\beta} \right\} = \sum_{\alpha} \left(Z_{\alpha} + \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\alpha} \quad (12)$$

и что

$$\sum_{(\alpha, \beta)} \left\{ \nu_{\alpha\beta} \left(Z_{\alpha} + \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\alpha} + \nu_{\beta\alpha} \left(Z_{\beta} + \int_{V_{\beta}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\beta} \right\} = \sum_{(\alpha, \beta)} (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}) \nu_{\alpha\beta} \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau. \quad (13)$$

Действительно,

$$\begin{aligned} & \sum_{(\alpha, \beta)} \left\{ \nu_{\alpha\beta} \left(Z_{\alpha} + \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\alpha} + \nu_{\beta\alpha} \left(Z_{\beta} + \int_{V_{\beta}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\beta} \right\} = \\ & = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \left(Z_{\alpha} + \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau \right) \sum_{\beta} \nu_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \mathbf{r}_{\beta} \left(Z_{\beta} + \int_{V_{\beta}} \rho_e d\tau \right) \sum_{\alpha} \nu_{\beta\alpha}. \end{aligned} \quad (14)$$

На основании условий (11) правая часть (14) равна правой части (12). Равенство (13) следует непосредственно из условий (10). Из (12) и (13) следует, что

$$\sum_{\alpha} \left(Z_{\alpha} + \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau \right) \mathbf{r}_{\alpha} = \sum_{(\alpha, \beta)} (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}) \nu_{\alpha\beta} \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau. \quad (15)$$

Слагаемые суммы в правой части (15) не зависят от выбора внешней системы координат, так как определяются только относительным положением пары ядер с номерами α и β , распределением электронной плотности в объеме V_{α} и числами $\nu_{\alpha\beta}$, которые не зависят от выбора внешней системы координат.

Таким образом, выражение (9) может быть переписано в виде

$$\mu = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} + \sum_{(\alpha, \beta)} \mu_{(\alpha, \beta)}, \quad (16)$$

где

$$\mu_{\alpha} = \int_{V_{\alpha}} \rho_e \mathbf{r}_{e\alpha} d\tau, \quad (17)$$

$$\mu_{(\alpha, \beta)} = (\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}) \nu_{\alpha\beta} \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau. \quad (18)$$

Следовательно, установлена аналогия между уравнением (2) для электрического дипольного момента молекулы, постулированным в классической теории строения молекул, и квантовомеханическим выражением для дипольного момента молекулы, приведенным к виду (16).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Татевский, Основы классической теории строения молекул, М., 1971.
- ² В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, ДАН, 206, № 6 (1972).
- ³ В. М. Татевский, Вестн. Московск. ун-в., Химия, 12, № 2, 131 (1974).