

КУАК ДАНГ ЧЕУ, В. М. ТАТЕВСКИЙ

ТЕНЗОР ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 V 1974)

В работе (1) было показано, что элементы тензора поляризуемости молекулы a_{jg} могут быть представлены как суммы элементов тензоров поляризуемости, сопоставляемых отдельным эффективным атомам, и суммы элементов тензоров поляризуемости, сопоставляемых парам эффективных атомов молекулы

$$a_{jg} = \sum_{\alpha} a_{jg}^{(\alpha)} + \sum_{(\alpha, \beta)} a_{jg}^{(\alpha, \beta)}; \quad (1)$$

здесь $a_{jg}^{(\alpha)}$ — элемент тензора поляризуемости, сопоставляемого эффективному атому с номером α , а $a_{jg}^{(\alpha, \beta)}$ — элемент тензора поляризуемости, сопоставляемого паре атомов молекулы с номером α и β ; $j, g = x, y, z$.

Выражение (1) было выведено в работе (1) в таком приближении, когда ядерная конфигурация молекулы в отсутствие электрического поля и в поле считалась неизменной. Желательно получить выражения для элементов тензора a_{jg} и в том случае, когда указанного предположения не делается.

Выражение (1) относится к внешней системе координат, одной и той же как для молекулы в целом, так и для каждого отдельного эффективного атома и каждой пары эффективных атомов.

Элементы тензора поляризуемости эффективного атома или пары эффективных атомов зависят от их ориентации (поворота) относительно внешней системы координат. Поэтому желательно выразить элементы тензора поляризуемости молекулы через элементы тензоров поляризуемости атомов и пар атомов, отнесенные к локальным системам координат, ориентированным определенным образом относительно соответствующих эффективных атомов или пар эффективных атомов.

Ниже будут рассмотрены оба указанных вопроса.

Учет деформации ядерной конфигурации молекулы в поле. В приближении Фока — Рузана в работе (2) было получено выражение момента молекулы в виде

$$\mu = \sum_{\alpha} \int \rho_{\alpha\alpha} \mathbf{r}_{1\alpha} d\tau_1 + \sum_{(\alpha, \beta)} \int (\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha}) \mathbf{r}_{\alpha\beta} d\tau_1; \quad (2)$$

выражения для электронной плотности $\rho_{\alpha\alpha}$, $\rho_{\alpha\beta}$, $\rho_{\beta\alpha}$ были приведены в (1). $\mathbf{r}_{1\alpha}$ — радиус-вектор электрона 1, отсчитанный от ядра Z_{α} , $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ — радиус-вектор электрона 1, отсчитанный от локального начала координат, связанного с парой ядер α и β и зависящего от геометрической конфигурации ядер молекулы.

Учитывая изменение конфигурации ядер молекулы в поле, для момента в поле μ' получим

$$\mu' = \sum_{\alpha} \int \rho'_{\alpha\alpha} \mathbf{r}'_{1\alpha} d\tau_1 + \sum_{(\alpha, \beta)} \int (\rho'_{\alpha\beta} + \rho'_{\beta\alpha}) \mathbf{r}'_{\alpha\beta} d\tau_1. \quad (3)$$

Раскладывая $\rho_{\alpha\alpha'}$, $\rho_{\alpha\beta'}$, $\rho_{\beta\alpha'}$ и $r_{1\alpha\beta'}$ по степеням проекций напряженности поля E_x , E_y , E_z и учитывая в $\mu'(\mathcal{Z})$ только линейную часть по E_x , E_y , E_z , получим для момента $\Delta\mu$, наведенного полем, выражение

$$\Delta\mu = \mu' - \mu = \sum_{\alpha} \sum_f E_f \int \frac{\partial \rho_{\alpha\alpha}}{\partial E} r_{1\alpha} d\tau_1 + \\ + \sum_{(\alpha,\beta)} \sum_f E_f \left[\int \frac{\partial (\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha})}{\partial E_f} r_{1\alpha\beta} d\tau_1 + \int (\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha}) \frac{\partial r_{1\alpha\beta}}{\partial E} d\tau_1 \right]. \quad (4)$$

Отсюда выражения для $a_{fg}^{(\alpha)}$ и $a_{fg}^{(\alpha,\beta)}$ будут

$$a_{fg}^{(\alpha)} = \int \frac{\partial \rho_{\alpha\alpha}}{\partial E_g} f_{1\alpha} d\tau_1, \quad (5)$$

$$a_{fg}^{(\alpha,\beta)} = \int \frac{\partial (\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha})}{\partial E_g} f_{1\alpha\beta} d\tau_1 + \int (\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha}) \frac{\partial f_{1\alpha\beta}}{\partial E_g}; \quad f, g = x, y, z. \quad (6)$$

В другом варианте вывода уравнения (2) моменты μ и μ' вычисляются с точной электронной волновой функцией (точным решением электронного уравнения) (3). В этом случае выражение для μ имеет вид

$$\mu = \sum_{\alpha} \int \rho_e r_{1\alpha} d\tau_1 + \sum_{(\alpha,\beta)} (R_{\alpha e} - R_{\beta e}) v_{\alpha\beta} (z_{\alpha} + q_{\alpha}); \quad (7)$$

здесь ρ_e — электронная плотность, V_{α} — объем, сопоставляемый эффективному атому с ядром Z_{α} ; $R_{\alpha e}$, $R_{\beta e}$ — радиусы-векторы ядер с номерами α и β для равновесной конфигурации молекулы, $v_{\alpha\beta}$ — некоторые числа, определенные в (3), зависящие от сумм $(Z_{\alpha} + q_{\alpha})$; q_{α} — заряд, определенный выражением

$$q_{\alpha} = \int_{V_{\alpha}} \rho_e d\tau.$$

Учитывая деформацию ядерной конфигурации в поле, разложим величины $\rho_{\alpha'}$, $V_{\alpha'}$, $R_{\alpha e'}$, $R_{\beta e'}$, $v_{\alpha\beta'}$, $q_{\alpha'}$ для молекулы в поле по степеням E_x , E_y , E_z , подставим в выражение μ' , аналогичное μ (7), и, определив $\Delta\mu = \mu' - \mu$, учтем только линейную часть по E_x , E_y , E_z . Таким путем получим

$$\Delta\mu = \sum_{\alpha} \sum_f E_f \left[\int \frac{\partial \rho_e}{\partial E_f} r_{1\alpha} d\tau_1 + \rho_e \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial E_f} r_{1\alpha} \right] + \\ + \sum_{(\alpha,\beta)} \sum_f E_f \left[-\frac{\partial (R_{\alpha e} - R_{\beta e})}{\partial E_f} v_{\alpha\beta} (Z_{\alpha} + q_{\alpha}) + \right. \\ \left. + (R_{\alpha e} - R_{\beta e}) \frac{\partial v_{\alpha\beta}}{\partial E_f} (Z_{\alpha} + q_{\alpha}) + (R_{\alpha e} - R_{\beta e}) v_{\alpha\beta} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial E_f} \right]. \quad (8)$$

Отсюда элементы тензоров $a_{fg}^{(\alpha)}$ и $a_{fg}^{(\alpha,\beta)}$ будут

$$a_{fg}^{(\alpha)} = \int \frac{\partial \rho_e}{\partial E_g} f_{1\alpha} d\tau_1 + \rho_e \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial E_g} f_{1\alpha}, \quad (9)$$

$$a_{fg}^{(\alpha,\beta)} = \frac{\partial (f_{\alpha e} - f_{\beta e})}{\partial E_g} v_{\alpha\beta} (Z_{\alpha} + q_{\alpha}) + (f_{\alpha e} - f_{\beta e}) \frac{\partial v_{\alpha\beta}}{\partial E_g} (Z_{\alpha} + q_{\alpha}) + \\ + (f_{\alpha e} - f_{\beta e}) v_{\alpha\beta} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial E_g}; \quad f, g = x, y, z. \quad (10)$$

В выражениях (5) и (6) и в выражениях (9) и (10) учтена деформация конфигурации ядер молекулы в поле, в тех приближениях, в которых эти выражения были получены.

Преобразование выражения (1) к локальным системам координат. Введем для каждого эффективного атома с номером α локальную систему координат $O_\alpha x_\alpha y_\alpha z_\alpha$ с началом O_α на ядре этого атома. Обозначим орты внешней системы осей через \mathbf{i}_j ($\mathbf{i}_x, \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$), а орты осей локальной системы координат через $\mathbf{i}_{j\alpha}$ ($\mathbf{i}_{x\alpha}, \mathbf{i}_{y\alpha}, \mathbf{i}_{z\alpha}$). Для каждой пары эффективных атомов молекулы с номером α и β также введем локальную систему координат $O_{\alpha\beta} x_{\alpha\beta} y_{\alpha\beta} z_{\alpha\beta}$.

Момент $\Delta\boldsymbol{\mu}$, наведенный внешним электрическим полем в эффективном атоме с номером α ,

$$\Delta\boldsymbol{\mu}^{(\alpha)} = \sum_f \left(\sum_g a_{fg}^{(\alpha)} E_g \right) \mathbf{i}_f, \quad f, g = x, y, z. \quad (11)$$

Выразим проекции E_g и орты \mathbf{i}_j во внешней системе осей через проекции $E_{j\alpha}$ и орты $\mathbf{i}_{g\alpha}$ в локальной системе

$$E_g = \sum_{j\alpha} E_{j\alpha} \cos(\mathbf{i}_{j\alpha}, \mathbf{i}_g), \quad f, g = x, y, z; \quad (12)$$

$$\mathbf{i}_j = \sum_{g\alpha} \cos(\mathbf{i}_j, \mathbf{i}_{g\alpha}) \mathbf{i}_{g\alpha}. \quad (13)$$

Выразим $\Delta\boldsymbol{\mu}^{(\alpha)}$ в системе локальных осей координат:

$$\Delta\boldsymbol{\mu}^{(\alpha)} = \sum_f \sum_g a_{fg}^{(\alpha)} \sum_{j\alpha} E_{j\alpha} \cos(\mathbf{i}_{j\alpha}, \mathbf{i}_g) \sum_{g\alpha} \cos(\mathbf{i}_j, \mathbf{i}_{g\alpha}) \mathbf{i}_{g\alpha}. \quad (14)$$

Проекция вектора $\Delta\boldsymbol{\mu}^{(\alpha)}$ на ось g_α

$$\Delta\mu_{g_\alpha}^{(\alpha)} = \sum_{f\alpha} \left[\sum_f \sum_g a_{fg}^{(\alpha)} \cos(\mathbf{i}_f, \mathbf{i}_{g_\alpha}) \cos(\mathbf{i}_{f\alpha}, \mathbf{i}_g) \right] E_{f\alpha}. \quad (15)$$

Следовательно, в локальной системе координат элементы тензора $a_{f_\alpha g_\alpha}^{(\alpha)}$ будут выражаться через элементы этого тензора во внешней системе координат $Oxyz$ формулами

$$a_{f_\alpha g_\alpha}^{(\alpha)} = \sum_f \sum_g a_{fg}^{(\alpha)} \cos(\mathbf{i}_{f\alpha}, \mathbf{i}_g) \cos(\mathbf{i}_f, \mathbf{i}_{g_\alpha}). \quad (16)$$

Подставляя в (16) выражения (5) для $a_{fg}^{(\alpha)}$ учитывая при этом преобразования

$$\sum_g \frac{\partial \rho_e}{\partial E_g} \cos(\mathbf{i}_{f\alpha}, \mathbf{i}_g) = \frac{\partial \rho_e}{\partial E_{f\alpha}}, \quad (17)$$

$$\sum_f \mathbf{r}_{1\alpha f} \cos(\mathbf{i}_f, \mathbf{i}_{g_\alpha}) = (\mathbf{r}_{1\alpha})_{g_\alpha}, \quad (18)$$

получим выражение для элемента тензора в локальной системе координат

$$a_{g_\alpha f_\alpha}^{(\alpha)} = \int \frac{\partial \rho_e}{\partial E_{f_\alpha}} (\mathbf{r}_{1\alpha})_{g_\alpha} d\tau. \quad (19)$$

Аналогичные результаты получаются и для элемента тензора $a_{f_\alpha g_\alpha}^{(\alpha, \beta)}$,

относящегося к паре эффективных атомов с номерами α и β .

$$a_{f_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}}^{(\alpha,\beta)} = \sum_f \sum_g a_{fg}^{(\alpha,\beta)} \cos(\mathbf{i}_{f_{\alpha\beta}}, \mathbf{i}_g) \cos(\mathbf{i}_f, \mathbf{i}_{g_{\alpha\beta}}). \quad (20)$$

Подставляя в (20) выражение для $a_{fg}^{(\alpha,\beta)}$ из (6) и совершая аналогичные преобразования, можно получить выражение элемента тензора $a_{f_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}}^{(\alpha,\beta)}$ относительно локальной системы координат в виде

$$a_{f_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}}^{(\alpha,\beta)} = \int \frac{\partial(\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha})}{\partial E_{f_{\alpha\beta}}} (\mathbf{r}_{1\alpha\beta})_{g_{\alpha\beta}} d\tau + \int (\rho_{\alpha\beta} + \rho_{\beta\alpha}) \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial E_{f_{\alpha\beta}}}. \quad (21)$$

Если мы подставим в (16) и (20) выражения для $(\bar{a})_{ijg}$ и $a_{fg}^{(\alpha,\beta)}$ из (9) и (10), полученные при использовании точной волновой функции, то получим

$$a_{f_{\alpha} g_{\alpha}}^{(\alpha)} = \int_{V_{\alpha}} \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial E_{f_{\alpha}}} (\mathbf{r}_{1\alpha})_{g_{\alpha}} d\tau + \rho_{\alpha} \frac{\partial V_{\alpha}}{\partial E_{f_{\alpha}}} (\mathbf{r}_{1\alpha})_{g_{\alpha}}; \quad (22)$$

$$a_{f_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}}^{(\alpha,\beta)} = \frac{\partial [(g_{\alpha\beta})_{\alpha e} - (g_{\alpha\beta})_{\beta e}]}{\partial E_{f_{\alpha\beta}}} v_{\alpha\beta} (Z_{\alpha} + q_{\alpha}) + \\ + [(g_{\alpha\beta})_{\alpha e} - (g_{\alpha\beta})_{\beta e}] \left[\frac{\partial v_{\alpha\beta}}{\partial E_{f_{\alpha\beta}}} (Z_{\alpha} + q_{\alpha}) + v_{\alpha\beta} \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial E_{f_{\alpha\beta}}} \right]. \quad (23)$$

Обратное преобразование от локальной системы к внешней системе координат дает

$$a_{fg} = \sum_{\alpha} \sum_{f_{\alpha}} \sum_{g_{\alpha}} a_{f_{\alpha} g_{\alpha}}^{(\alpha)} \cos(\mathbf{i}_{f_{\alpha}}, \mathbf{i}_g) \cos(\mathbf{i}_f, \mathbf{i}_{g_{\alpha}}) + \\ + \sum_{(\alpha,\beta)} \sum_{f_{\alpha\beta}} \sum_{g_{\alpha\beta}} a_{f_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}}^{(\alpha,\beta)} \cos(\mathbf{i}_{f_{\alpha\beta}}, \mathbf{i}_g) \cos(\mathbf{i}_f, \mathbf{i}_{g_{\alpha\beta}}). \quad (24)$$

Таким образом, элементы тензора поляризуемости молекулы a_{fg} выражаются через элементы тензоров $a_{f_{\alpha} g_{\alpha}}^{(\alpha)}$ и $a_{f_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}}^{(\alpha,\beta)}$ в локальных системах координат и косинусы соответствующих углов.

В локальных системах координат, ориентированных одинаковым образом для эффективных атомов одного вида, тензоры поляризуемости, сопоставляемые эффективными атомами одного вида, можно приближенно считать одинаковыми в любых молекулах. То же относится и к парам эффективных атомов. Таким образом, формула (24) позволяет выразить элементы тензора поляризуемости молекулы через стандартные элементы тензоров поляризуемости эффективных атомов разных видов, стандартные элементы тензоров поляризуемости пар эффективных атомов разных видов и косинусы углов осей соответствующих локальных систем координат с осями внешней системы координат.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Татевский, *Квак Данг Чеу*, ДАН, т. 217, № 5 (1974). ² В. М. Татевский, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, ДАН, т. 206, 1333 (1972). ³ В. М. Татевский, ДАН, т. 207, 135 (1972).