

О.Г. Боков

**МУЛЬТИПОЛЬНЫЙ ФОРМАЛИЗМ В ИЗУЧЕНИИ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

В статье, содержащей элементы обзора по использованию мультипольного формализма в теории межмолекулярных взаимодействий, проанализированы причины его успешного применения в конденсированных средах. Обсуждается вопрос об эффективных размерах мультиполей. На основе модели Дункана–Поля вычислена эффективная длина собственного дипольного момента молекулы воды. Впервые мультипольный формализм использован для описания внутримолекулярных взаимодействий в приближении малости электронного перекрытия. Рассчитаны дипольные и квадрупольные моменты тридцати шести двухатомных молекул и связей, которые неплохо согласуются с экспериментом. Обсуждается механизм образования химической связи в двухатомных молекулах на основе диполь-квадрупольного взаимодействия атомов.

Введение

Оптика атмосферных газов и паров определяется не только строением и оптическими свойствами составляющих их молекул, но и межмолекулярными взаимодействиями (ММВ). Можно выделить две особенности, характерные для атмосферы. Во-первых, она содержит в основном легкие фракции газов и паров, т. е. атомный и молекулярный вес частиц обычно невелик. Поэтому среди присутствующих в атмосфере молекул преобладают двух- и трехатомные молекулы сравнительно простой структуры. Во-вторых, по вполне понятным причинам атмосфера Земли не является плотным газом, какой может быть получен в лабораторных условиях при давлениях в сотни и тысячи атмосфер. Следовательно, в земной атмосфере наиболее вероятны парные столкновения частиц, что существенно упрощает задачи использования статистической теории.

Указанные две особенности должны быть определяющими в изучении процессов атмосферной оптики. Ясно, что сила строгой теории в описании структуры молекул и ММВ может быть реализована только на основе удачно выбранного приближения, позволяющего довести теорию до числа. Таким приближением в случае атомов и простых молекул, между которыми действуют парные силы, является мультипольное приближение, исторически возникшее в рамках электродинамики, но широко используемое и в современной квантовой теории.

Впервые представлениями о молекулах как точечных диполях воспользовался, видимо, Г. Лорентц, который еще в 1880 г. в своей классической работе [1] произвел учет ММВ в кубической решетке диполей и получил выражение для локального электрического поля в такой решетке. Предложенный Лорентцем подход оказался настолько популярным, что в работах по физике твердого тела, заложивших основы этой науки в начале нашего века, формализм мультиполей становится общепотребительным (см., например, [2]), когда речь идет о ММВ в кристаллической решетке. Не следует думать, что физика твердого тела использовала формализм мультиполей лишь на заре своего зарождения: и в современной литературе при обсуждении процессов переноса энергии в кристаллах и даже в теории экситонов малого радиуса понятия диполей и квадрупольей являются необходимыми [3].

Особую роль играют мультипольные представления при описании межмолекулярных сил, и в частности потенциалов ММВ. Классические работы Дебая [4], Кеезома [5] и Леннарда-Джонса [6] объяснили не только природу сил Ван-дер-Ваальса в жидкостях и кристаллах, но и позволили на языке мультиполей развить теорию диэлектрической проницаемости полярных жидкостей. До работ Ф. Лондона [7], однако, оставалось неясным происхождение сил притяжения между неполярными молекулами. Первый шаг к объяснению был сделан Уонгом [8], который вскоре после создания квантовой механики показал, что между двумя атомами водорода должна существовать сила притяжения, которая на больших расстояниях R изменяется как R^{-7} . Лондон же развил квантово-механическую теорию дисперсионных сил, действующих между любыми атомами и молекулами; показал, что главный член в потенциале дисперсионных сил изменяется как R^{-6} , и в приближении равных энергетических знаменателей получил простое выражение для константы этого потенциала C_6 . Классификация межмолекулярных сил притяжения сейчас ведется полностью на языке мультиполей [9, 10].

Если природа сил притяжения объясняется взаимодействием электрических мультиполей, то силы отталкивания между молекулами обусловлены электронным перекрытием, возникающим на малых расстояниях R . Описание этих сил традиционно ведется методами квантовой химии, в которой обычно к мультипольному разложению не прибегают. Квантовая химия исследует и внутримолекулярные взаимодействия, в частности, природу химической связи атомов в молекулах.

Деление ММВ на дальнедействующие и короткодействующие стало давно общепринятым [9, 10]. Однако возникает нетривиальный вопрос: где реализуются условия для дальнедействующих сил? В

конденсированных средах — жидкостях и кристаллах — межмолекулярные расстояния R близки к диаметрам молекул σ . В газах молекулы практически не взаимодействуют в процессе дрейфа, а при соударениях сближаются (вследствие деформации электронных оболочек) на расстояние $R \gtrsim \sigma$. Почему же в таком случае мультипольный формализм правильно описывает физические эффекты во всех средах? Более того, на языке мультиполей удастся построить количественную теорию, тогда как количественные успехи квантовой химии ограничены самыми простыми двухатомными молекулами.

Цель настоящей статьи — разобраться в границах применимости мультипольного разложения, выяснить причины его адекватности для описания ММВ на малых расстояниях. Кроме того, в работе сделана первая попытка использовать мультипольный формализм и для описания внутримолекулярных взаимодействий. Это удастся сделать в приближении малости электронного перекрытия атомных волновых функций. Хотя без электронного перекрытия не могут существовать сами молекулы, важным является вопрос, что стимулирует возникновение самого электронного перекрытия в условиях сильного межэлектронного и межъядерного отталкивания. Проведенный ниже расчет дипольных и квадрупольных моментов двухатомных молекул на основе мультипольного формализма демонстрирует, во-первых, его определенную универсальность и пригодность не только для больших расстояний R , но и для малых (внутримолекулярных) расстояний. Во-вторых, этот расчет дает ответ на поставленный выше вопрос о причинах возникновения химической связи в молекулах. И наконец, отклонение теории от эксперимента показывает пределы применимости мультипольного описания, т.е. показывает, какую долю в формирование электрических моментов молекул вносят спонтанные мультипольные флуктуации электронной плотности атомов, а какую — обменные силы, связанные с перекрытием их электронных облаков.

Мультипольное разложение

Взаимодействие между атомами и молекулами любого типа, включая химические реакции, имеет в своей основе электрическую природу. Поэтому ММВ могут быть правильно описаны, если удастся рассмотреть кулоновское взаимодействие всех зарядов, e_i , составляющих электронейтральные системы (атомы и молекулы).

Мультипольный формализм, естественно, возникает при записи потенциала, создаваемого электронейтральной системой в области расстояний R за пределами этой системы. Пусть заряды e_i находятся на расстояниях r_i от некоторого выбранного центра зарядовой системы. Тогда по закону Кулона в точке, находящейся на расстоянии R от этого центра, потенциал электрического поля, создаваемого системой, равен

$$V(\mathbf{R}) = \sum_i \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|}. \quad (1)$$

Удобнее функцию $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|^{-1}$ разложить в ряд (разложение Неймана), но при этом необходимо выделить две области: а) $r_i < R$; б) $r_i > R$.

Важно подчеркнуть, что в обоих случаях разложение возможно независимо от величины параметра r/R или R/r . Используя сферические функции, получают так называемое одноцентровое разложение

$$V(R, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n - |m|)!}{(n + |m|)!} P_n^m(\cos \theta) e^{-im\varphi} \left[\frac{1}{R^{n+1}} \sum_i e_i r_i^n P_n^m(\cos \theta_i) e^{im\varphi_i} + \right. \\ \left. + R^n \sum_i \frac{e_i}{r_i^{n+1}} P_n^m(\cos \theta_i) e^{im\varphi_i} \right] \quad (r_i > R) \quad (2)$$

Первое слагаемое в первой части (2), дающее разложение потенциала (1) в области за пределами зарядовой системы, приводит к мультипольному формализму. Второе слагаемое можно было бы назвать разложением по «обратным мультиполям». Оно, к сожалению, распространения не получило (хотя и описано подробно в [11, гл. 12]), но могло бы быть использовано, в принципе, для описания внутримолекулярных взаимодействий.

Соотношение (2) более компактно записывается с помощью оператора ∇ :

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left[\sum_i e_i (\mathbf{r}_i \cdot \nabla)^n \left(\frac{1}{R} \right) + \sum_i e_i (\mathbf{R} \cdot \nabla_i)^n \left(\frac{1}{r_i} \right) \right]. \quad (3)$$

Разложим в ряд по степеням r_j функцию $V(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j)$ вблизи точки \mathbf{R} :

$$V(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j) = V(\mathbf{R}) + \nabla V \cdot \mathbf{r}_j + \frac{1}{2} \nabla (\nabla V) : \mathbf{r}_j \mathbf{r}_j + \dots \quad (4)$$

Умножая это выражение на e_j и суммируя по всем зарядам j второй молекулы, мы получим выражение для энергии взаимодействия двух молекул, т. е. потенциала парных ММВ:

$$V_{\text{int}}(\mathbf{R}) = \sum_j e_j V(\mathbf{R} + \mathbf{r}_j). \quad (5)$$

Мультипольное разложение потенциала V_{int} получается путем подстановки (4) в (5) и использования первого слагаемого в правой части (3) для $V(\mathbf{R})$:

$$V_{\text{int}}(\mathbf{R}) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n_1+n_2}}{n_1! n_2!} \mathbf{N}^{(n_1)} [n_1] \mathbf{T}_{12}^{(n_1+n_2)} [n_2] \mathbf{N}^{(n_2)}. \quad (6)$$

В (6) введены следующие обозначения [12]:

$$\mathbf{N}^{(n)} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i^n = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r}^n d\mathbf{r} \quad (7)$$

– тензор мультипольного момента n -го порядка ($\rho(\mathbf{r})$ – плотность заряда в молекуле);

$$\mathbf{T}_{12}^{(n)} = -\nabla^n \left(\frac{1}{R} \right) \quad (8)$$

– тензор n -польного взаимодействия; $[n]$ означает свертку по n индексам двух соседних тензоров.

При использовании выражения (6) обычно ограничиваются несколькими первыми членами разложения:

$$V_{\text{int}}(\mathbf{R}) = \mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{d}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{d}_1 \cdot \nabla \mathbf{T}_{12}^{(2)}(\mathbf{R}) : \mathbf{q}_2 - \frac{1}{2} \mathbf{d}_2 \cdot \nabla \mathbf{T}_{21}^{(2)}(\mathbf{R}) : \mathbf{q}_1 - \frac{1}{4} \mathbf{q}_1 : \nabla \nabla \mathbf{T}_{12}^{(2)}(\mathbf{R}) : \mathbf{q}_2 + \dots, \quad (9)$$

где

$$\mathbf{d} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (10)$$

– дипольный момент системы;

$$\mathbf{q} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i = \int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} \mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (11)$$

– тензор квадрупольного момента;

$$\mathbf{T}_{12}^{(2)}(\mathbf{R}) = \mathbf{T}_{21}^{(2)}(\mathbf{R}) = -\nabla \nabla \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{1}{R^3} \left(\mathbf{I} - \frac{3\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right) \quad (12)$$

– тензор диполь-дипольного (ДД) взаимодействия. В компонентах он записывается следующим образом:

$$T_{\alpha\beta}^{(2)}(R) = -\nabla_\alpha \nabla_\beta \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{1}{R^5} (R^2 \delta_{\alpha\beta} - 3R_\alpha R_\beta) \quad (\alpha, \beta = x, y, z). \quad (13)$$

Выражение $\nabla \mathbf{T}_{12}^{(2)}(\mathbf{R}) = -\nabla \nabla \nabla \left(\frac{1}{R} \right)$ составляет тензор третьего ранга

$$T_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(R) = \frac{3}{R^7} [5R_\alpha R_\beta R_\gamma - R^2 (R_\alpha \delta_{\beta\gamma} + R_\beta \delta_{\alpha\gamma} + R_\gamma \delta_{\alpha\beta})], \quad (14)$$

который описывает диполь-квадрупольное (ДК) взаимодействие.

Мультипольное разложение (6) потенциала ММВ справедливо, когда $r_i + r_j < R$, т. е. когда две зарядовые системы не перекрываются.

Случай частичного и полного перекрывания зарядов описаны в [11].

Очевидно, что число членов, которыми можно ограничиться в ряду (9), зависит от того, насколько мал параметр $(r_i + r_j)/R$. Сходимость самого ряда (9) практически не исследована. Если же использовать потенциал (9) в квантовой теории возмущений, то в отсутствие перекрывания волновых функций взаимодействующих молекул энергия их взаимодействия может быть представлена в виде ряда

$$E(R) = - \sum_n \frac{C_n}{R^n}, \quad (15)$$

первые члены которого были исследованы еще Лондоном [7]. По поводу ряда (15) известно [13, 10], что он является асимптотическим или полусходящимся, т. е. он расходится (по признаку Даламбера) при любых конечных R . Однако для достаточно больших R опытные значения энергии $E(R)$ с хорошей точностью описываются первыми числами ряда (15), т. е. взаимодействиями диполей, квадруполей и октуполей. В этом случае проявляется удивительная, но нередкая в физике ситуация, когда расходящиеся ряды за счет своих первых членов правильно описывают физические величины.

Эффективные размеры молекулярных мультиполей

Как уже отмечалось, язык мультиполей является основным для описания ММВ в классической и квантовой теории. С необходимостью мультипольный формализм используется в физике конденсированных сред, поскольку именно в них ММВ существенны. Использование мультиполей законно до тех пор, пока не становится значительным электронное перекрывание в атомах и молекулах. Поскольку силы отталкивания связаны именно с этим перекрыванием, его относительную роль можно оценить по вкладу сил отталкивания в общую энергию ММВ. Известно [14], что в молекулярных кристаллах вклад сил отталкивания в энергию связи кристаллов в два раза меньше вклада сил притяжения, а в ионных кристаллах — в десять раз меньше. Следовательно, в условиях термодинамического равновесия в кристаллах (а тем более в жидкостях) эффекты электронного перекрывания относительно невелики и можно пользоваться мультипольным разложением потенциала ММВ V_{int} .

Почему в таком случае основной вклад в физические эффекты дают диполи, т.е. самый первый член мультипольного разложения (9)? Ответ на этот вопрос может быть найден, если мы будем знать эффективные размеры молекулярных мультиполей. Различают идеальные и реальные диполи [11]. Если эффективная длина диполя $l \ll R$ (где R — расстояние от центра диполя до точки, в которой вычисляется его поле), то диполь является идеальным, т. е. «точечным». При этом очевидно, что $a \ll R$ (где a — линейный размер квадруполя) и вклад квадруполя в мультипольное разложение (9) становится много меньше вклада диполя. Таким образом, ответ на поставленный вопрос ясен, нужно лишь вычислить эффективную длину диполя l .

Прежде всего отметим, что дипольные моменты частиц могут быть лишь трех типов. Во-первых, флуктуации электронной плотности атомов и молекул (вследствие нулевых колебаний в квантовых системах) создают стохастические короткоживущие (мгновенные) дипольные моменты d_m . Они возникают при дипольных переходах атомов и молекул в возбужденные состояния; за счет них между частицами действуют дисперсионные силы притяжения. Во-вторых, под действием электрического поля E в нейтральных системах возникает индуцированный дипольный момент $d_{\text{инд}}$. Наконец, молекулы без центра инверсии обладают собственными дипольными моментами d_0 . Во всех случаях эффективная длина диполя l вводится на основе соотношения $d = ql$, где $\pm q$ — эффективные заряды, находящиеся на концах диполя.

Важно помнить, что во всех трех случаях электронейтральная система обладает дипольным моментом только в том случае, когда имеется разделение зарядов противоположного знака, т.е. центры тяжести положительного и отрицательного зарядов не совпадают. Расстояние между этими центрами тяжести и есть эффективная длина диполя,

$$l = |\mathbf{r}_{+q} - \mathbf{r}_{-q}|, \quad (16)$$

где радиусы-векторы $\mathbf{r}_{\pm q}$ отсчитываются от любого выбранного центра.

Смещение центра электронной плотности Δr при квантовых флуктуациях должно быть невелико по сравнению с размером r_0 орбиталей внешних электронов атомов и молекул, определяющих эффективные квантовомеханические размеры этих частиц. В противном случае квантовая система была бы неустойчивой и происходила бы ее непрерывная ионизация.

Размеры $l_{\text{инд}}$ индуцированных диполей ничтожно малы. Например, помещая атом водорода в сильное поле $E = 3 \cdot 10^4$ В/см, находим $l_{\text{инд}} = \frac{d_{\text{инд}}}{e} = \frac{\alpha E}{e} = 1,4 \cdot 10^{-13}$ см, где $\alpha = 0,67 \cdot 10^{-24}$ см³ — поляризуемость атома. Даже если под действием поля смещается не весь электронный заряд e , а только часть электронной плотности, размер диполя $l_{\text{инд}}$ на несколько порядков меньше борковского радиуса атома a_B . В поле световой волны индуцированные диполи являются действительно «точечными». Этот факт следует подчеркнуть, так как нередко бытует мнение, что размеры наведенных диполей сравнимы с размерами атомов и молекул.

Подобное же заблуждение существует в литературе относительно размеров l диполей молекул, обладающих постоянным дипольным моментом d_0 . В этом случае l_0 просто отождествляют с диаметром молекулы σ . Например, в случае гетероядерной двухатомной молекулы AB полагают, что длина диполя l_0 равна длине связи R_{AB} . При этом забывают, что даже в случае сильной ионной связи в молекуле $A+B^-$ наибольшая электронная плотность сосредоточена не в центре иона B^- , а в пространстве между ядрами, чем и обеспечивается химическая связь. Поэтому центры тяжести положительного и отрицательного зарядов снова оказывается смещенными относительно ядер, а расстояние l_0 становится меньше, чем R_{AB} .

Продемонстрируем сказанное на примере молекулы воды, для которой известна квантовомеханическая модель распределения электронной плотности Дункана и Поля [11; с. 788—789]. Координаты центра тяжести зарядов данного знака определяются по формуле

$$\mathbf{r}_{\pm q} = \frac{\sum_i (\pm q_i) \mathbf{r}_i}{\sum_i (\pm q_i)} \quad (17)$$

В случае молекулы H_2O дипольный момент направлен вдоль биссектрисы валентного угла, которую выбирают за ось z . Остов атома кислорода, согласно модели, имеет заряд $+6e$ и находится в начале координат ($z_0 = 0$). Тогда координаты протонов в (Å) $z_H = z_{H'} = 0,586$. Две пары связывающих электронов имеют координаты $z_{-2e} = 0,355$; а две пары неподеленных электронов имеют координаты $z_{-2e'} = -0,158$. Тогда согласно (17) координаты центров тяжести зарядов равны:

$$z_{+q} = \frac{2e \cdot 0,586 + 6e \cdot 0}{2e + 6e} = 0,1465 \text{ Å};$$

$$z_{-q} = \frac{2(-ze) \cdot 0,355 + 2(-2e) \cdot (-0,158)}{2(-2e) + 2(-2e)} = 0,0985 \text{ Å}$$

Отсюда по формуле (16) находим длину эквивалентного диполя молекулы H_2O :

$$l_0(H_2O) = z_{+q} - z_{-q} = 0,048 \text{ Å}. \quad (18)$$

Диаметр молекулы H_2O $\sigma = 2,76$ Å [15], откуда $l_0/\sigma = 0,017$, т.е. длина диполя в 57,6 раза меньше, чем диаметр молекулы.

Итак, во всех случаях эффективные размеры диполей во много раз меньше размеров самих, частиц. Это означает, что электронейтральная система (молекула) во внешнем пространстве по своим электрическим свойствам ведет себя как точечный мультиполь, размеры которого l во много раз меньше расстояний R до соседних молекул. Поэтому в условиях, когда электронные плотности молекул не перекрываются, мультипольным формализмом можно пользоваться без ограничений при любых $R > \sigma$. Поскольку параметр l/R всегда остается очень малым, уже первые члены мультипольного ряда дают хорошие результаты для энергии ММВ $E(R)$ в (15). Эффекты электронного перекрывания убывают с расстоянием по экспоненте, в результате чего уже в конденсированных средах обеспечиваются условия для применения мультипольного формализма.

Мультиполи и внутримолекулярные взаимодействия

Внутримолекулярные взаимодействия формируют электрические характеристики молекул: поляризуемость, дипольные и квадрупольные моменты. Вычисление электрических моментов двухатомных молекул является задачей фундаментальной, поскольку для многоатомных молекул результаты могут быть получены из моментов двухатомных связей на основе схемы векторной аддитивности. К сожалению, современная квантовая химия рассчитать моменты двухатомных молекул и связей при разумном ограничении числа пробных базисных волновых функций практически не может, несмотря на появление быстродействующих ЭВМ [16].

Успехи мультипольного формализма в теории ММВ наталкивают на мысль использовать его и для описания внутримолекулярных взаимодействий. Это можно сделать, как отмечалось, только пренебрегая электронным перекрыванием волновых функций взаимодействующих атомов, которому обязано само существование химической связи. Вообще говоря, и в квантовой химии иногда полностью пренебрегают электронным перекрыванием (метод Хюккеля) ради получения физического результата.

Однако само перекрывание обычно принимают как факт и не задаются вопросом, что является причиной сосредоточения электронной плотности в пространстве между ядрами, т.е. почему атомы притягиваются.

Ответ на этот вопрос и дает мультипольный формализм, о котором будет сказано ниже. Ставя перед собой задачу расчета дипольных квадрупольных моментов двухатомных молекул и связей, мы должны рассматривать процесс сближения двух атомов с больших расстояний R до равновесных межъядерных расстояний в молекуле R_e . До тех пор пока перекрывание отсутствует, притяжение атомов обусловлено корреляцией их электронной плотности, возникающей при взаимодействии мгновенных флуктуирующих атомных диполей и квадрупольей. Когда начинается перекрывание электронных плотностей, мультипольное взаимодействие полностью не исчезает, оно остается за счет не перекрывающихся атомных остовов.

Указанное мультипольное взаимодействие атомов индуцирует в них дипольные и квадрупольные моменты, квантовомеханическое среднее которых во втором порядке теории возмущений остается отличным от нуля. Поскольку без знания волновых функций атомов учитывать эффекты перекрывания и обменные эффекты мы не умеем, то можем рассматривать мультипольное взаимодействие атомов на больших расстояниях R , а полученный результат экстраполировать к значению R_e . Таким способом мы избегаем необходимости учитывать эффекты перекрывания, но весь расчет будет при этом носить, естественно, приближенный характер. Степень отклонения рассчитанных значений моментов от экспериментальных характеризует относительную роль неучтенных эффектов перекрывания.

Сам по себе факт возникновения дипольного и квадрупольного моментов в паре взаимодействующих атомов известен давно [9], но количественная теория не строилась. Для ее построения будем исходить из гамильтониана взаимодействия

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} &= \hat{H}_{\text{ДД}} + \hat{H}_{\text{ДК}} = \\ &= \hat{\mathbf{d}}_1 \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{q}}_1 : \mathbf{T}_{12}^{(3)} \cdot \hat{\mathbf{d}}_2 + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{q}}_2 : \mathbf{T}_{21}^{(3)} \cdot \hat{\mathbf{d}}_1, \end{aligned} \quad (19)$$

связанного с первыми тремя членами разложения (9). Тензоры ДД взаимодействия $\mathbf{T}_{12}^{(2)}$ и ДК взаимодействия $\mathbf{T}_{12}^{(3)} = -\mathbf{T}_{21}^{(3)}$ приведены в (13) и (14).

В рассматриваемом приближении, когда эффекты электронного обмена между атомами отсутствуют, волновую функцию $\psi^{(0)}$ молекулы в нулевом порядке по взаимодействию (19) можно не антисимметризовать по каждой паре электронов, т. е. она может быть записана в виде простого произведения волновых функций атомов [9]. В таком случае во втором порядке теории возмущений по $\hat{H}_{\text{ДД}}$ диагональный матричный элемент $\langle \psi_0 | \hat{\mathbf{Q}} | \psi_0 \rangle$ задает квадрупольный момент $\mathbf{Q}(R)$ пары атомов, а во втором порядке по произведению гамильтонианов $\hat{H}_{\text{ДД}} \hat{H}_{\text{ДК}}$ матричный элемент $\langle \psi_0 | \hat{\mathbf{d}} | \psi_0 \rangle$ задает дипольный момент $\mathbf{d}(R)$. Волновая функция ψ_0 основного состояния системы во втором порядке теории возмущений имеет довольно сложный вид, однако диаграммные правила для взаимодействия атомно-молекулярных систем [17] позволяют сразу записать указанные матричные элементы:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}(R) &= \mathbf{Q}_{12}(R) + \mathbf{Q}_{21}(R) = \\ &= \sum_{x_1 \neq o_1} \sum_{\substack{\lambda_1 + \mu_2 \neq \\ \neq o_1 + o_2}} \frac{(\mathbf{Q}_1)_{o_1 x_1} (\mathbf{d}_1)_{x_1 \lambda_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{o_2 \mu_2} (\mathbf{d}_1)_{\lambda_1 o_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{\mu_2 o_2}}{(E_{o_1} - E_{x_1}) (E_{o_1} + E_{o_2} - E_{\lambda_1} - E_{\mu_2})} + \\ &+ \sum_{\substack{x_1 + \mu_2 \neq \\ \neq o_1 + o_2}} \sum_{\substack{\lambda_1 + \mu_2 \neq \\ \neq o_1 + o_2}} \frac{(\mathbf{d}_1)_{o_1 x_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{o_2 \mu_2} (\mathbf{Q})_{x_1 \lambda_1} (\mathbf{d}_1)_{\lambda_1 o_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{\mu_2 o_2}}{(E_{o_1} + E_{o_2} - E_{x_1} - E_{\mu_2}) (E_{o_1} + E_{o_2} - E_{\lambda_1} - E_{\mu_2})} + \\ &+ \sum_{x_1 \neq o_1} \sum_{\substack{\lambda_1 + \mu_2 \neq \\ \neq o_1 + o_2}} \frac{(\mathbf{d}_1)_{o_1 \lambda_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{o_2 \mu_2} (\mathbf{d}_1)_{\lambda_1 x_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{\mu_2 o_2} (\mathbf{Q}_1)_{x_1 o_1}}{(E_{o_1} - E_{x_1}) (E_{o_1} + E_{o_2} - E_{\lambda_1} - E_{\mu_2})} + [1 \leftrightarrow 2]; \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{d}(R) = \mathbf{d}_{12}(R) + \mathbf{d}_{21}(R) = & \sum_{x_1 \neq 0_1} \sum_{\substack{\lambda_1 + \mu_2 \neq \\ \neq 0_1 + 0_2}} \frac{(\mathbf{d}_1)_{0_1 x_1} (\mathbf{d}_1)_{x_1 \lambda_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{0_2 \mu_2} (\mathbf{q}_1)_{\lambda_1 0_1} : \mathbf{T}_{12}^{(3)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{\mu_2 0_2}}{(E_{0_1} - E_{x_1})(E_{0_1} + E_{0_2} - E_{\lambda_1} - E_{\mu_2})} + \\
& + \sum_{\substack{x_1 + \mu_2 \neq \\ \neq 0_1 + 0_2}} \sum_{\substack{\lambda_1 + \mu_2 \neq \\ \neq 0_1 + 0_2}} \frac{(\mathbf{q}_1)_{0_1 x_1} : \mathbf{T}_{12}^{(3)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{0_2 \mu_2} (\mathbf{d}_1)_{x_1 \lambda_1} (\mathbf{d}_1)_{\lambda_1 0_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{\mu_2 0_2}}{(E_{0_1} + E_{0_2} - E_{x_1} - E_{\mu_2})(E_{0_1} + E_{0_2} - E_{\lambda_1} - E_{\mu_2})} + \\
& + \sum_{x_1 \neq 0_1} \sum_{\substack{\lambda_1 + \mu_2 \neq \\ \neq 0_1 + 0_2}} \frac{(\mathbf{d}_1)_{0_1 x_1} (\mathbf{q}_1)_{x_1 \lambda_1} : \mathbf{T}_{12}^{(3)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{0_2 \mu_2} (\mathbf{d}_1)_{\lambda_1 0_1} \cdot \mathbf{T}_{12}^{(2)} \cdot (\mathbf{d}_2)_{\mu_2 0_2}}{(E_{0_1} - E_{x_1})(E_{0_1} + E_{0_2} - E_{\lambda_1} - E_{\mu_2})} + [1 \leftrightarrow 2],
\end{aligned} \tag{21}$$

где \mathbf{d}_{12} — дипольный момент, индуцируемый в первом атоме вторым атомом; \mathbf{d}_{21} — дипольный момент, наводимый во втором атоме за счет взаимодействия с первым. Аналогичные обозначения введены для квадрупольных моментов \mathbf{Q}_{12} и \mathbf{Q}_{21} . В целях экономии места выражения для \mathbf{Q}_{21} и \mathbf{d}_{21} обозначены символом $[1 \leftrightarrow 2]$, что означает взаимную замену всех индексов 1 и 2 в приведенных выражениях. Энергии основного и возбужденных состояний атомов обозначены соответственно E_{0_i} и E_{κ_i} ($i = 1, 2$). Матричные элементы всех операторов в числителях берутся по волновым функциям атомов φ_{κ_i} .

Естественно, что электрические моменты взаимодействующих атомов, выраженные через дисперсионные суммы в (20) и (21), не могут быть, строго говоря, выражены через наблюдаемые характеристики свободных атомов. Это возможно в приближении равных энергетических знаменателей, введенном в квантовую механику Унзольдом [18] и широко применяемом в теории ММВ [7, 9–13]. В этом приближении вводятся первые потенциалы ионизации атомов:

$$E_{x_1} - E_{0_1} = U_1, \quad E_{x_2} - E_{0_2} = U_2, \tag{22}$$

что позволяет при суммировании выделить выражение для поляризуемости α свободных атомов:

$$(d_{\mu} d_{\nu})_{0_i 0_i} = \frac{1}{2} \alpha_i U_i \delta_{\mu\nu} \quad (i = 1, 2; \mu, \nu = x, y, z). \tag{23}$$

Дальнейшие выкладки являются стандартными. С их помощью получаем следующее выражение для квадрупольного момента \mathbf{Q}_{12} , индуцируемого в первом атоме:

$$Q_{12\alpha\beta}(R) = \frac{e^3 U_2 (3U_1 + 2U_2)}{10U_1 (U_1 + U_2)^2} \alpha_2 \sum_{\kappa} (r_{\kappa}^4)_{0_1 0_1} (3n_{12\alpha} n_{12\beta} - \delta_{\alpha\beta}) R^{-6}, \tag{24}$$

где \mathbf{n}_{12} — единичный вектор, направленный от центра первого к центру второго атома. Записывая аналогичное выражение для момента \mathbf{Q}_{21} и переходя к измеряемой на опыте zz компоненте суммарного тензора $\mathbf{Q}_{\alpha\beta}$ (ось z выбрана вдоль оси молекулы), получим выражение для квадрупольного момента двухатомной молекулы:

$$\begin{aligned}
Q(R) = Q_{12zz}(R) + Q_{21zz}(R) = & \frac{e^3 R^{-6}}{5(U_1 + U_2)^2} \left[\frac{U_2}{U_1} (3U_1 + 2U_2) \alpha_2 \sum_{\kappa} (r_{\kappa}^4)_{0_1 0_1} + \right. \\
& \left. + \frac{U_1}{U_2} (3U_2 + 2U_1) \alpha_1 \sum_{\kappa} (r_{\kappa}^4)_{0_2 0_2} \right].
\end{aligned} \tag{25}$$

Аналогичные выкладки дают следующее выражение для дипольного момента \mathbf{d}_{12} , индуцируемого в первом атоме,

$$\mathbf{d}_{12}(R) = \frac{3e^3}{5} \frac{U_2 (3U_1 + 2U_2)}{U_1 (U_1 + U_2)^2} \alpha_2 \sum_{\kappa} (r_{\kappa}^4)_{0_1 0_1} R^{-7} \mathbf{n}_{21}. \tag{26}$$

Соответственно дипольный момент \mathbf{d}_{21} , наводимый во втором атоме, направлен вдоль вектора $\mathbf{n}_{1,2}$. Поскольку вектор \mathbf{d} , как принято [9–11], направлен от отрицательного заряда к положительному, направления векторов \mathbf{d}_{12} и \mathbf{d}_{21} показывают, что в результате ДК взаимодействия атомов отрицательный заряд накапливается на их внутренних сторонах, в пространстве между ядрами.

Таким образом, «толчком» к образованию химической связи атомов, который состоит в перераспределении электронной плотности вдоль линии R_{12} , служит ДК взаимодействие, возникающее уже на тех расстояниях R , где электронное перекрытие еще не наступило. Поскольку ДД и ДК силы вызывают притяжение атомов, последние сближаются до таких межъядерных расстояний R_e , на которых дальнейшее притяжение обеспечивается электростатическими силами между ядрами и электронной плотностью перекрывшихся орбиталей. Аналогичным образом может быть объяснено и образование разрыхляющих орбиталей, если рассматривать образование молекулы в возбужденном состоянии.

Без вскрытия обсуждаемого механизма увеличение электронной плотности в пространстве между ядрами приходится постулировать (как это и делается в квантовой химии), а сам факт электронного перекрытия считать отправной точкой всей теории химической связи. При этом считается необъяснимым, почему межэлектронное отталкивание не приводит всегда к накоплению зарядов электронов только на наружной стороне атомов (что действительно происходит при образовании разрыхляющих орбиталей). Если бы не ДК силы, электронная плотность всегда бы вытеснялась из межъядерного пространства и образование связывающих орбиталей было бы невозможно.

В двухатомной молекуле A^+B^- дипольный момент молекулы \mathbf{d} должен быть направлен вдоль вектора \mathbf{n}_{21} . Поэтому величина d будет положительной, если мы определим $d(R) = d_{21}(R) - d_{12}(R)$. Если же согласно этому определению величина d оказалась отрицательной, то это означает, что распределение заряда в молекуле имеет вид A^-B^+ . Учитывая сказанное, находим из (25) и (26):

$$d(R) = 3R^{-1} [Q_{21}(R) - Q_{12}(R)] = \frac{3e^3 R^{-7}}{5(U_1 + U_2)^2} \left[\frac{U_1}{U_2} (3U_2 + 2U_1) \alpha_1 \sum_l (r_l^i)_{e, \varrho_2} - \frac{U_2}{U_1} (3U_1 + 2U_2) \alpha_2 \sum_k (r_k^i)_{o, \varrho_1} \right]. \quad (27)$$

Очевидно, что в гомоядерной молекуле это выражение обращается в нуль, т.е. моменты \mathbf{d}_{12} и \mathbf{d}_{21} взаимно компенсируются. В молекуле же типа AB дипольный момент существует только в меру отличия (асимметрии) атомов.

Выражения (25) и (27) содержат параметр $\sum_k (r_k^4)_{00}$, требующий квантовохимического расчета.

Поскольку обменными эффектами мы изначально пренебрегали, логично волновые функции $|O_i\rangle$ ($i = 1, 2$) основного состояния атомов представить в виде неантисимметризованного (хартрисовского) произведения одноэлектронных слэтеровских орбиталей (снова по аналогии с тем, что делается в теории ММВ):

$$10 > = \prod_{\kappa=1}^Z \gamma_{n^*, l, m_l}^{(\kappa)}(r_\kappa, \theta_\kappa, \varphi_\kappa), \quad (28)$$

где z — число электронов в атоме. Записывая одноэлектронные орбитали в атомных единицах:

$$\gamma_{n^*, l, m_l}(r, \theta, \varphi) = N r^{n^*-1} \exp\left(\frac{-Z^* r}{n^*}\right) Y_{l, m_l}(\theta, \varphi), \quad (29)$$

где n^* и z^* — эффективные главное квантовое число и заряд ядра для данной орбитали, определяемые по правилам Слэтера [11], и учитывая ортогональность и нормированность волновых функций (29), приведем рассматриваемые диагональные матричные элементы к виду

$$\sum_{\kappa=1}^Z (r_\kappa^4)_{00} = \sum_{n, l} \langle r^4 \rangle_{n^*, Z^*}, \quad (30)$$

где от суммирования по всем электронам атома мы перешли к сумме по всем входящим в атом орбиталим nl . Средние $\langle r^4 \rangle_{n^*, Z^*}$ легко вычисляются с помощью волновых функций (29):

$$\langle r^4 \rangle_{n^*, Z^*} = \frac{1}{4} \left(\frac{n^*}{Z^*}\right)^4 (2n^{*2} + 3n^* + 1)(2n^{*2} + 7n^* + 6). \quad (31)$$

Таким образом, в сделанных приближениях нам удалось довольно просто выразить электрические моменты двухатомных молекул через хорошо известные [19] характеристики свободных атомов:

поляризуемость α и первый потенциал ионизации U . Вычисленные для рассматриваемых атомов значения параметра $\sum_{\kappa=1}^Z (r_{\kappa}^4)_{00}$ и поляризуемости атомов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Атом	H	Li	C	N	O	F	Na	Si	S	Cl	Br
$\sum_{\kappa=1}^Z (r_{\kappa}^4)_{00}, a_{\text{Б}}^4$	22,50	444,5	60,28	36,33	23,53	16,09	1095,3	345,5	174,21	129,49	27,66
$\alpha, \text{Å}^3$	0,667	24,0	1,75	1,11	0,80	0,48*	24,0	5,50	2,90	3,10 [26]	3,80

*Среднее по литературным данным.

Значения дипольного момента d_0 и квадрупольного момента Q_0 молекулы в положении равновесия получаются из соответствующих выражений (27) и (25) для функций $d(R)$ и $Q(R)$ путем экстраполяции их к равновесным расстояниям $R = R_e$ между ядрами [19]. Сравнение теоретических и опытных значений [20–24] d_0 и Q_0 приведено в табл. 2. Как видим, теория неплохо количественно предсказывает электрические моменты двухатомных молекул и связей. Существенно, что только в двух случаях из тридцати шести (HCl и NO) предсказанное направление вектора дипольного момента d_0 противоречит общепринятым значениям электроотрицательностей атомов [25]. Между тем при квантовых расчетах проблема знака (направления) дипольного момента является одной из самых трудных [16].

Важно также отметить, что экстраполяция результатов мультипольного формализма в область сверхмалых расстояний $R = R_e$ не приводит к физически бессмысленным большим значениям величин d_0 и Q_0 ; они остаются разумными и близкими к своим опытным значениям. Это служит дополнительным оправданием для применения языка мультиполей в теории ММВ в конденсированных средах. Кроме того, мы видим, что электронное перекрывание в двухатомных молекулах не играет решающую роль в формировании величин электрических моментов молекул.

Таким образом, мультипольный формализм достаточно правильно количественно описывает как межмолекулярные, так и внутримолекулярные взаимодействия в эффектах, не связанных непосредственно с электронным обменом и перекрыванием.

Таблица 2

Теоретические и экспериментальные значения дипольного и квадрупольного моментов двухатомных молекул

Молекула	$d_0 \cdot 10^{18}$		$Q_0 \cdot 10^{26}$		Молекула	$d_0 \cdot 10^{18}$		$Q_0 \cdot 10^{26}$	
	Теор.	Эксп. [20]	Теор.	Эксп. [21]		Теор.	Эксп. [20]	Теор.	Эксп. [21]
Li ₂	—	—	14,81	13,80	CBr	1,11	1,38	0,99	—
N ₂	—	—	4,29	2,05	NH	—1,0	—1,31	3,65	—
O ₂	—	—	1,21	1,0	NO	—0,03	0,16	2,28	2,05
F ₂	—	—	0,15	0,17	NF	0,20	0,18	0,58	—
Cl ₂	—	—	1,35	3,23 [22]	OH	—0,96	—1,51	4,36	—
HF	2,36	2,34	3,24	3,0	NaF	5,36	8,16	4,04	2,02
HCl	—1,30	1,11	3,73	3,80	NaCl	7,13	8,50	7,92	—
HBr	1,54	0,83	1,28	2,90	NaBr	6,64	9,17	5,95	—
LiH	7,35	6,04	7,94	7,34	SiH	5,73	5,93	4,48	—
LiF	7,55	6,60	6,08	5,82	SiO	5,09	3,10	3,95	—
LiCl	5,27	7,07	9,62	—	SiF	2,96	2,27	2,14	—
LiBr	6,47	6,20	5,66	—	SiS	1,65	1,73	4,59	—
CH	2,13	2,80 [23]	4,47	—	SN	3,61	1,80	3,31	—
CN	3,50	3,94	5,46	—	SO	2,51	1,55	2,37	—
CO	3,48	2,70 [24]	4,98	—	SF	1,10	0,87	0,99	—
CF	1,26	1,41	1,38	—	ClO	0,60	0,73	1,42	—
CS	—2,05	±2,0	4,71	—	ClF	0,38	0,65	0,51	—
CSi	—2,36	—1,20	2,85	—	ClBr	0,58	0,57	0,63	—

1. Lorentz H. A. // Wied. Ann. 1880. V. 9. S. 641.
2. Борн М., Кунь-Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958.
3. Агранович В. М., Галанин М. Д. Перенос энергии электрического возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.
4. Debye P. // Physik Z. 1920. V. 21. S. 178; 1921. V. 22. S. 302.
5. Keesom W. H. // Ibid. 1921. V. 22. S. 129.
6. Lennard-Jones J. E. // Proc. Roy. Soc. 1924. V. A16. P. 441, 463.
7. London F. // Z. Physik. 1930. V. 63. S. 245. Z. Physik. Chem. 1930. Bd. V. 11. S. 221. Trans. Far. Soc. 1937. V. 33. P. 8.
8. Wang S. C. // Physik Z. 1927. V. 28. S. 663.
9. Бэкингам Э. // Межмолекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1981. С. 9–98.
10. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
11. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
12. Jansen L., Solem S. D. // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 1291.
13. Dalgarno A., Lewis J. T. // Proc. Phys. Soc. 1956. V. A69. P. 57.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
15. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. М.: Изд. МГУ, 1974. 172 с.
16. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. М.: Высш. шк., 1979. 408 с.
17. Боков О. Г., Охонин В. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 964–973.
18. Unsold A. // Z. Physik. 1927. V. 43. S. 563.
19. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
20. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
21. Stogryn D. E., Stogryn A. P. // Molec. Phys. 1966. V. 11. P. 371.
22. Buckingham A. D., Graham C., Williams J. H. // Ibid. 1983. V. 49. P. 703.
23. Glazer H., Reiss H. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 937.
24. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л.: Изд. АН СССР, 1955. 638 с.
25. Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962.
26. Lippincott E., Stutman J. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 2926.

Саратовский сельскохозяйственный институт
им. Н. И. Вавилова

Поступила в редакцию
5 сентября 1989 г.

O. G. BOKOV. **Multipole Formalism in the Study of Intermolecular and Intramolecular Interactions.**

A short review of the application of the multipole formalism to the theory of intermolecular interactions and analysis of its success in the study of condensed media are given. Effective dimensions of multipoles are discussed. On the basis of the Duncan-Pople model the effective length of the intrinsic dipole moment of the water molecule is calculated. For the first time the multipole formalism is used to study the intramolecular interactions, when small electron overlap approximation is valid. Dipole and quadrupole moments calculated for thirty six diatomic molecules and chemical bonds are in good agreement with experimental data. On the basis of dipole-quadrupole interaction of atoms the origin of the chemical bonds of the diatomic molecules is explained.