第17卷 第12期　　物 理 学 报　　Vol. 17, No. 12
1961年12月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Dec., 1961

非对称陀螺分子間的范德瓦耳斯引力問題*

孙家鍾　蔣棟成
（吉 林 大 学）

本文对于非对称陀螺分子的范德瓦耳斯引力，作了透徹的全面的处理，得到了极矩作用力、誘导作用力、色散作用力和三离子作用力的包括全部高极矩作用項的完整表示式.

范德瓦耳斯引力的量子力学推导，到现在已有将近三十年的历史，但是非对称陀螺分子間的范德瓦耳斯引力从来沒有被探討过，本文針对这个問題，应用了唐敖庆和孙家鍾曾經推导对称陀螺分子間范德瓦耳斯引力的方法[1,2]，对于非对称陀螺分子間的范德瓦耳斯引力，准确到二級摄动理論，作一透徹的全面的处理，得到了极矩作用力、誘导力、色散力和三离子力的包括全部高极矩項的完整表示式.

設体系由 a、b 和 c 三个分子組成，令 O_a、O_b 和 O_c 分别代表三个分子 a、b 和 c 的重心；并以重心为原点，选定三組固定在空間的坐标軸，如图1所示。另外选定三組固定在分子中而随分子轉动的坐标軸。在分子未轉动时，它們和前三組坐标軸分别一一重合，我們用尤拉角 α_i、β_i、γ_i（$i = a, b, c$）描述这三个分子的轉动.

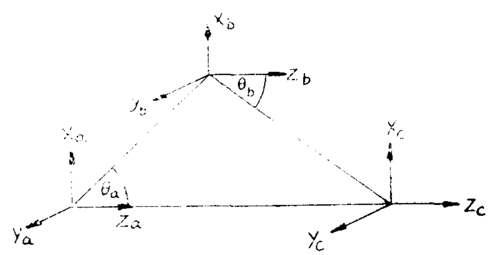

图 1

这三个分子組成的体系所适合的薛定諤方程为

$$(H_a + H_b + H_c + H_{ab} + H_{bc} + H_{ac})\psi = E\psi, \tag{1}$$

式中 H_a、H_b 和 H_c 分别表示 a 分子、b 分子和 c 分子的哈密頓算符，H_{ab}、H_{bc} 和 H_{ac} 分别表示 a、b 分子間的相互作用能、b、c 分子間的相互作用能和 a、c 分子間的相互作用能，应用双中心球坐标展开公式[3,4]，則 H_{ab}、H_{bc} 和 H_{ac} 可以写作

$$H_{ab} = \sum \phi(n_a, n_b, m_a, m_b) A_{n_a+n_b}^{-m_a-m_b} Y_{n_a}^{p_a} Y_{n_b}^{p_b} \frac{D^{n_a}(R_a)_{p_a m_a} D^{n_b}(R_b)_{p_b m_b}}{R_{ab}^{n_a+n_b+1}}, \tag{2}$$

$$H_{bc} = \sum \phi(n_b, n_c, m_b, m_c) A_{n_b+n_c}^{-m_b-m_c} Y_{n_b}^{p_b} Y_{n_c}^{p_c} \frac{D^{n_b}(R_b)_{p_b m_b} D^{n_c}(R_c)_{p_c m_c}}{R_{bc}^{n_b+n_c+1}},$$

* 1961年4月7日收到.

$$H_{ac} = \sum \theta(n_a, n_c, m)\, Y_{n_a}^{P_a^*}\, Y_{n_c}^{P_c} \frac{D^{n_a}(R_a)^*_{P_a m} D^{n_c}(R_c)_{P_c m}}{R_{ac}^{n_a+n_c+1}},$$

式中

$$\phi(n_x, n_y, m_x, m_y) = \frac{(-1)^{n_y+m_x+m_y}(4\pi)^{3/2}}{[(2n_x+1)(2n_y+1)(2n_x+2n_y+1)]^{1/2}} \times$$

$$\times \left[\frac{(n_x+n_y+|m_x+m_y|)!(n_x+n_y-|m_x+m_y|)!}{(n_x+|m_x|)!(n_x-|m_x|)!(n_y+|m_y|)!(n_y-|m_y|)!}\right]^{1/2},$$

$$\theta(n_a, n_c, m) = \frac{(-1)^{n_c+m}(4\pi)(n_a+n_c)!}{[(2n_a+1)(2n_c+1)(n_a+|m|)!(n_a-|m|)!(n_c+|m|)!(n_c-|m|)!]^{1/2}},$$

$$A_{n_x+n_y}^{-m_x-m_y} = i^{|m_x+m_y|+m_x+m_y} \times \left[\frac{(2n_x+2n_y+1)(n_x+n_y-|m_x+m_y|)!}{4\pi(n_x+n_y+|m_x+m_y|)!}\right]^{1/2} \times$$

$$\times P_{n_x+n_y}^{-m_x-m_y}(\cos\theta_x)\, e^{-i(m_x+m_y)\phi_x},$$

$$Y_n^P = i^{|P|-P}\left[\frac{(2n+1)(n-|P|)!}{4\pi(n+|P|)!}\right]^{1/2} \times \sum_i (e_i\gamma_i^n) P_n^P(\cos\theta_i)\, e^{iP\phi_i},$$

$$D^n(R)_{Pm} =$$

$$= \left[\frac{\left(n+\frac{1}{2}|P+m|+\frac{1}{2}|P-m|\right)!\left(n-\frac{1}{2}|P+m|+\frac{1}{2}|P-m|\right)!}{\left(n-\frac{1}{2}|P+m|-\frac{1}{2}|P-m|\right)!(|P-m|!)^2\left(n+\frac{1}{2}|P+m|-\frac{1}{2}|P-m|\right)!}\right]^{1/2} \times$$

$$\times e^{i(P\gamma+m\alpha)} X^{1/2|P-m|}(1-X)^{1/2|P+m|} \times$$

$$\times J_n(1+|P-m|-|P+m|, 1+|P-m|, X), \quad X = \frac{1}{2}(1-\cos\beta),$$

式中 P_n^P 是联属勒氏多項式，$D^n(R)_{P,m}$ 是三維空間轉动群的表示系数，J_n 是 Jacobi 多項式，R_{ab}、R_{bc} 和 R_{ac} 分別表示 O_a 与 O_b、O_b 与 O_c、以及 O_a 与 O_c 間的距离.

当 a、b、c 三个分子間的距离比較远时，亦即当 R_{ab}、R_{ac} 和 R_{bc} 比較大时，在满足 $H_a + H_b + H_c \gg H_{ab} + H_{bc} + H_{ac}$ 的条件下，我們可以把 $H' = H_{ab} + H_{bc} + H_{ac}$ 作为微扰因子求解方程(1)，体系的未摄动波函数和能級为

$$\psi^0 = \psi_a^0\psi_b^0\psi_c^0, \quad E^0 = E_a + E_b + E_c, \tag{3}$$

式中

$$\psi_x^0 = \psi_{N_x}^{(e)}\, \psi_{V_x}^{(V)}\, \psi_{J_x\sigma_x M_x}^{(r)}, \quad E_x = E(N_x) + E(V_x) + E(J_x, \sigma_x), \tag{4}$$

上式中的 $\psi_N^{(e)}$、$\psi_V^{(V)}$、$\psi_{J\sigma M}^{(r)}$ 和 $E(N)$、$E(V)$、$E(J,\sigma)$ 分别表示分子的未摄动的电子、振动、轉动波函数和相应的能級. 对于非对称陀螺分子而言，它的未摄动的轉动波函数和能級[5,6,7] 为

$$\psi_{J\sigma M}^{(r)} = \sum_K S_{\sigma K}\, \psi_{JKM}^{(r)} = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_K S_{\sigma K} D^J(R)_{K,M}, \tag{5}$$

$$E(J,\sigma)=\frac{h^2}{8\pi^2}\left[\left(\frac{1}{2I_a}+\frac{1}{2I_c}\right)J(J+1)+\left(\frac{1}{2I_a}-\frac{1}{2I_c}\right)W(\kappa,J,\sigma)\right], \tag{6}$$

$$\kappa=-\frac{2I_aI_c-I_bI_c-I_aI_b}{I_aI_b-I_bI_c},$$

$$\sigma=0,\pm1,\pm2,\cdots\pm J,$$

式中 ϕ^J_{KM} 代表对称陀螺分子的未摄动的轉动波函数，I_a、I_b 和 I_c 代表非对称陀螺分子的三个主轉动慣量，应用摄动理論，准确到二級摄动，我們得到范德瓦耳斯引力公式为

$$\overline{\Delta E}=\frac{1}{(2J_a+1)(2J_b+1)(2J_c+1)}\sum_{M_aM_bM_c}\langle abc|H'|abc\rangle+ \tag{7}$$

$$+\frac{1}{(2J_a+1)(2J_b+1)(2J_c+1)}\sum_{M_aM_bM_c}\sum_{a'b'c'}{}'\frac{|\langle abc|H'|a'b'c'\rangle|^2}{(E_a+E_b+E_c)-(E_{a'}+E_{b'}+E_{c'})},$$

式中的第一項是一級摄动，第二項是二級摄动，此外上式中只除以轉动的退化度，实际上是假定了电子和振动能級是非退化的，显然这个假定并不損害我們結果的普遍性。

一、一級摄动

首先考虑一級摄动，根据（7）式，它等于

$$\overline{\Delta E_1}=\frac{1}{(2J_a+1)(2J_b+1)}\sum_{M_aM_b}\langle ab|H_{ab}|ab\rangle+(bc)+(ac), \tag{8}$$

将非对称陀螺分子的轉动波函数(5)式和（2）式中的 H_{ab} 的展开式代入上式，应用下列关系式：

$$D^J(R)_{KM}D^n(R)_{Pm}=\sum_L S^{Jn}_{LKP}S^{Jn}_{LMm}D^L(R)_{K+P,M+m}, \tag{9}$$

（9）式中的 S^{Jn}_{Lxy} 为 Wigner 系数[3]，再应用 $\{D^J(R)_{\mu,\nu}\}$ 的正交归一化性質：

$$\int D^J(R)^*_{K,M}D^{J'}(R)_{K',M'}\sin\beta d\alpha d\beta d\gamma=\frac{8\pi^2}{2J+1}\delta_{JJ'}\delta_{KK'}\delta_{MM'} \tag{10}$$

可以推导出

$$\overline{\Delta E_1}=\frac{1}{(2J_a+1)(2J_b+1)}\sum_{M_aM_b}\sum_{\substack{n_an_b\\ \nu_a\nu_b}}\sum_{\substack{K_aK'_a\\ K_bK'_b}}\phi(n_a,n_b,0,0)\frac{A_{n_a+n_b}(\cos\theta_a)}{R_{ab}^{n_a+n_b+1}}\times$$

$$\times\langle N_aV_a|Y^{\nu_a}_{n_a}|N_aV_a\rangle\langle N_bV_b|Y^{\nu_b}_{n_b}|N_bV_b\rangle S_{\sigma_aK_a}S_{\sigma_aK'_a}\times \tag{11}$$

$$\times S^{J_an_a}_{J_aK'_a\nu_a}S^{J_an_a}_{J_aM_a0}S_{\sigma_b,K_b}S_{\sigma_bK'_b}S^{J_bn_b}_{J_bK'_b\nu_b}S^{J_bn_b}_{J_bM_b0}\times$$

$$\times\delta_{K_a,\nu_a+K'_a}\delta_{K_b,\nu_b+K'_b}+(bc)+(ac).$$

应用二項式的求和公式：

$$\sum_M\frac{(a+M)!(b-M)!}{(c+M)!(d-M)!}=\frac{(a+b+1)!(a-c)!(b-d)!}{(c+d)!(a+b-c-d+1)!} \tag{12}$$

和

$$\sum_x\frac{(-1)^xn!}{(n-x)!\,x!}=\delta_{n,0}, \tag{13}$$

容易推导出

$$\sum_{M=-J}^{+J} S_{JMM}^{Jn} = (2J+1)\delta_{n,0}, \tag{14}$$

将上式和 $S_{JK'P}^{J0} = \delta_{P,0}$ 和下列关系式

$$\sum_{K} S_{\sigma K} S_{\tau K} = 1 \tag{15}$$

代入(11)式,对于中性分子,我們有

$$\overline{\Delta E_1} = 0. \tag{16}$$

(16)式告訴我們一个重要的結論,对于中性的非对称陀螺分子(对称陀螺分子、球型分子和綫型分子只是其中的特例),无論考虑到何种高极矩作用項,一級摄动的范德瓦耳斯力总等于零. 对于非中性的非对称陀螺分子(即离子),我們得到

$$\overline{\Delta E_1} = \frac{q_a q_b e^2}{R_{ab}} + \frac{q_b q_c e^2}{R_{bc}} + \frac{q_a q_c e^2}{R_{ac}}, \qquad qe = \sum_i e_i. \tag{17}$$

由(17)式得知,对于非中性的非对称陀螺分子,一級摄动的范德瓦耳斯引力等于分子間的庫伦作用能之和.

二、二級摄动

現在让我們考虑二級摄动,即(7)式中的第二項,首先将摄动因子 H' 代入二級摄动的表示式中,然后再利用波函数的归一化正交性质,范德瓦耳斯引力的二級摄动可以分解成下式:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta E_2} = {} & \overline{\Delta E(ab)}_{2,K} + \overline{\Delta E(bc)}_{2,K} + \overline{\Delta E(ac)}_{2,K} \\ & + \overline{\Delta E(ab)}_{2,D} + \overline{\Delta E(bc)}_{2,D} + \overline{\Delta E(ac)}_{2,D} \\ & + \overline{\Delta E(ab)}_{2,L} + \overline{\Delta E(bc)}_{2,L} + \overline{\Delta E(ac)}_{2,L} \\ & + 2\overline{\Delta E(abc)_2} + 2\overline{\Delta E(bca)_2} + 2\overline{\Delta E(acb)_2},\end{aligned} \tag{18}$$

$$\overline{\Delta E(xy)}_{2,K} = \\ = \frac{1}{(2J_x+1)(2J_y+1)} \sum_{\substack{J'_x\sigma'_xM'_xM_x \\ J'_y\sigma'_yM'_yM_y}}{}' \frac{|\langle N_xV_xJ_x\sigma_xM_xN_yV_yJ_y\sigma_yM_y|H_{xy}|N_xV_xJ'_x\sigma'_xM'_xN_yV_yJ'_y\sigma'_yM'_y\rangle|^2}{[E(J_x\sigma_x)+E(J_y\sigma_y)]-[E(J'_x\sigma'_x)+E(J'_y\sigma'_y)]}, \tag{19}$$

$$\overline{\Delta E(xy)}_{2,D} = \\ = \frac{1}{(2J_x+1)(2J_y+1)} \sum_{\substack{N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xM_x \\ J'_y\sigma'_yM'_yM_y}}{}' \frac{|\langle N_xV_xJ_x\sigma_xM_xN_yV_yJ_y\sigma_yM_y|H_{xy}|N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xN_yV_yJ'_y\sigma'_yM'_y\rangle|^2}{[E(N_xV_xJ_x\sigma_x)+E(J_y\sigma_y)]-[E(N'_xV'_xJ'_x\sigma'_x)+E(J'_y\sigma'_y)]} + \\ + \frac{1}{(2J_x+1)(2J_y+1)} \sum_{\substack{N'_yV'_yJ'_y\sigma'_yM'_yM_y \\ J'_x\sigma'_xM'_xM_x}}{}' \frac{|\langle N_xV_xJ_x\sigma_xM_xN_yV_yJ_y\sigma_yM_y|H_{xy}|N_xV_xJ'_x\sigma'_xM'_xN'_yV'_yJ'_y\sigma'_yM'_y\rangle|^2}{[E(N_yV_yJ_y\sigma_y)+E(J_x\sigma_x)]-[E(N'_yV'_yJ'_y\sigma'_y)+E(J'_x\sigma'_x)]} \times \tag{20}$$

$$\overline{\Delta E(xy)}_{2,L} = \frac{1}{(2J_x+1)(2J_y+1)} \sum_{\substack{N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xM_x \\ N'_yV'_yJ'_y\sigma'_yM'_yM_y}}' \frac{|\langle N_xV_xJ_x\sigma_xM_xN_yV_yJ_y\sigma_yM_y|H_{xy}|N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xN'_yV'_yJ'_y\sigma'_yM'_y\rangle|^2}{[E(N_xV_xJ_x\sigma_x)+E(N_yV_yJ_y\sigma_y)]-[E(N'_xV'_xJ'_x\sigma'_x)+E(N'_yV'_yJ'_y\sigma'_y)]}, \tag{21}$$

$$\overline{\Delta E(yxz)}_2 = \frac{1}{(2J_x+1)(2J_y+1)(2J_z+1)} \sum_{\substack{N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xM_x \\ J'_y\sigma'_yM'_yM_y \\ J'_z\sigma'_zM'_zM_z}}' \frac{\langle N_xV_xJ_x\sigma_xM_xN_yV_yJ_y\sigma_yM_y|H_{xy}|N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xN_yV_yJ'_y\sigma'_yM'_y\rangle}{[E(N_xV_xJ_x\sigma_x)+E(J_y\sigma_y)+E(J_z\sigma_z)]} \times$$
$$\times \frac{\langle N'_xV'_xJ'_x\sigma'_xM'_xN_zV_zJ'_z\sigma'_zM'_z|H_{xz}|N_xV_xJ_x\sigma_xM_xN_zV_zJ_z\sigma_zM_z\rangle}{-[E(N'_xV'_xJ'_x\sigma'_x)+E(J'_y\sigma'_y)+E(J'_z\sigma'_z)]}, \tag{22}$$

$\overline{\Delta E(xy)}_{2,K}$ 代表永久极矩間的作用力，$\overline{\Delta E(xy)}_{2,D}$ 代表誘导力，其中包括两項、一項代表 x 分子受到 y 分子的誘导而产生的作用力，另一項代表 y 分子受到 x 分子的誘导而产生的作用力，$\overline{\Delta E(xy)}_{2,L}$ 代表色散力，$\overline{\Delta E(yxz)}_2$ 代表三离子力．此外，上式中 $E(N,V,J,\sigma)=E(N)+E(V)+E(J,\sigma)$．下面我們将分別对于这些力作比較詳尽的探討．

三、极矩作用力

将(2)式中的 H_{xy} 的展开式和非对称陀螺分子的波函数(5)代入(9)式，利用(9)式和(10)式，以及 Wigner 系数的一些性質[9]：

$$S^{nl}_{LmM} = (-1)^{l+n+L}S^{ln}_{LMm} = (-1)^{l+n+L}S^{nl}_{L,-m,-M},$$
$$S^{ln}_{LMm} = (-1)^{l+M}\left(\frac{2L+1}{2n+1}\right)^{\frac{1}{2}} S^{Ll}_{n,M+m,-M}, \tag{23}$$
$$\sum_M S^{ln}_{L,M,m-M}S^{ln}_{L',M,m-M} = \delta_{LL'},$$

得到

$$\overline{\Delta E(xy)}_{2,K} = \sum_{\substack{n_xm_xP_xP'_x \\ n_ym_yP_yP'_y}} \phi(n_x,n_y,m_x,m_y)\frac{|A^{-m_x-m_y}_{n_x+n_y}|^2}{(2n_x+1)(2n_y+1)R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}} \times$$
$$\times\langle N_xV_x|Y^{P_x}_{n_x}|N_xV_x\rangle\langle N_xV_x|Y^{P'_x}_{n_x}|N_xV_x\rangle^* \times$$
$$\times\langle N_yV_y|Y^{P_y}_{n_y}|N_yV_y\rangle\langle N_yV_y|Y^{P'_y}_{n_y}|N_yV_y\rangle^* \times \tag{24}$$
$$\times\sum_{\substack{J'_x\sigma'_x \\ J'_y\sigma'_y}}' \frac{W(J'_x,\sigma'_x)W(J'_y,\sigma'_y)}{[E(J_x,\sigma_x(K_x))+E(J_y,\sigma_y(K_y))]-[E(J'_x,\sigma'_x(K_x+P_x))+E(J'_y,\sigma'_y(K_y+P_y))]},$$

$$W(J'\sigma') = \sum_K\sum_{K'} S_{\sigma K}S_{\sigma',K+P}S_{\sigma K'}S_{\sigma',K'+P'}S^{Jn}_{J',K,P}S^{Jn}_{J',K',P'},$$

式中符号 $\sigma'(K+P)$ 表示在求和时量子数 σ' 所对应的 K' 必須滿足 $K'=K+P$，应用

范德瓦耳斯引力問題 II[2] 一文中曾推导出来的关系式：

$$\sum_{m_x m_y}\left|A_{n_x+n_y}^{-m_x-m_y}\right|^2\left[\frac{(n_x+n_y+|m_x+m_y|)!(n_x+n_y-|m_x+m_y|)!}{(n_x+|m_x|)!(n_x-|m_x|)!(n_y+|m_y|)!(n_y-|m_y|)!}\right]=\frac{(2n_x+2n_y+1)(2n_x+2n_y)!}{4\pi(2n_x)!(2n_y)!},\tag{25}$$

得到非对称陀螺分子的永久极矩作用力为

$$\overline{\Delta E(xy)}_{2,K}=\sum_{\substack{n_xP_xP'_x\\n_yP_yP'_y}}\frac{(4\pi)^2(2n_x+2n_y)!}{(2n_x+1)^2(2n_y+1)^2(2n_x)!(2n_y)!R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}}\times$$
$$\times\langle N_xV_x|Y_{n_x}^{P_x}|N_xV_x\rangle\langle N_xV_x|Y_{n_x}^{P'_x}|N_xV_x\rangle^*\times$$
$$\times\langle N_yV_y|Y_{n_y}^{P_y}|N_yV_y\rangle\langle N_yV_y|Y_{n_y}^{P'_y}|N_yV_y\rangle^*\times$$
$$\times\sum_{\substack{J'_x\sigma'_x\\J'_y\sigma'_y}}{}'\frac{W(J'_x,\sigma'_x)W(J'_y,\sigma'_y)}{[E(J_x,\sigma_x(K_x))+E(J_y,\sigma_y(K_y))]-[E(J'_x,\sigma'_x(K_x+P_x))+E(J'_y,\sigma'_y(K_y+P_y))]}.\tag{26}$$

由(26)式得知，准确到二級擾动，永久极矩作用力的大小与分子的重心間的距离有关，与分子間的相对位置无关。由(26)式，我們可以計算出非对称陀螺分子的极矩作用力到任何高极矩作用能。

实际上，由于分子集合中的分子可以处在不同的轉动状态，因此应該向不同的轉动状态的极矩作用力(即(26)式)求平均值：

$$\overline{\Delta E(J_x\sigma_x,J_y\sigma_y)}_{2,K}=\frac{\sum\limits_{\substack{J_x\sigma_x\\J_y\sigma_y}}(2J_x+1)(2J_y+1)\overline{\Delta E(J_x\sigma_x,J_y\sigma_y)}_{2,K}e^{-\frac{E(J_x\sigma_x)+E(J_y\sigma_y)}{KT}}}{\sum\limits_{\substack{J_x\sigma_x\\J_y\sigma_y}}(2J_x+1)(2J_y+1)e^{-\frac{E(J_x\sigma_x)+E(J_y\sigma_y)}{KT}}},\tag{27}$$

由(27)式得知，永久极矩作用力和温度有关。

四、誘 导 力

現在我們討論誘导力，和上节推导永久极矩作用力相类似，将(2)和(5)式代入(20)式，并运用(9)、(10)、(23)和(25)式，推导出非对称陀螺分子間的誘导力为

$$\overline{\Delta E(xy)}_{2,D}=\sum_{\substack{n_xP_xP'_x\\n_yP_yP'_y}}\sum_{\substack{J'_x\sigma'_x\\J'_y\sigma'_y}}\frac{(4\pi)^2(2n_x+2n_y)!W(J'_x\sigma'_x)W(J'_y\sigma'_y)}{(2n_x+1)^2(2n_y+1)^2(2n_x)!(2n_y)!R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}}\times\tag{28}$$
$$\times\Bigg[\langle N_yV_y|Y_{n_y}^{P_y}|N_yV_y\rangle\langle N_yV_y|Y_{n_y}^{P'_y}|N_yV_y\rangle^*\sum_{N'_xV'_x}{}'\frac{\langle N_xV_x|Y_{n_x}^{P_x}|N'_xV'_x\rangle\langle N_xV_x|Y_{n_x}^{P'_x}|N'_xV'_x\rangle^*}{(E(N_x)+E(V_x))-(E(N'_x)+E(V'_x))}+$$
$$+\langle N_xV_x|Y_{n_x}^{P_x}|N_xV_x\rangle\langle N_xV_x|Y_{n_x}^{P'_x}|N_xV_x\rangle^*\sum_{N'_yV'_y}{}'\frac{\langle N_yV_y|Y_{n_y}^{P_y}|N'_yV'_y\rangle\langle N_yV_y|Y_{n_y}^{P'_y}|N'_yV'_y\rangle^*}{(E(N_y)+E(V_y))-(E(N'_y)+E(V'_y))}\Bigg],$$

上式的分母，已經把轉动能量忽略．因为它和电子与振动能量相比，十分微小．应用下列求和公式

$$
\begin{aligned}
&\sum_{\sigma} S_{\sigma K} S_{\sigma K'} = \delta_{KK'},\\
&\sum_{L} S^{HH'}_{L,n,m-n} S^{HH'}_{L,n',m-n'} = \delta_{nn'}, \qquad (29)\\
&\sum_{K} S_{\sigma K} S_{\sigma' K} = \delta_{\sigma\sigma'},
\end{aligned}
$$

(28)式化簡为

$$
\overline{\Delta E(xy)}_{2,D} = \sum_{\substack{n_x P_x\\ n_y P_y}} \frac{(4\pi)^2(2n_x+2n_y)!}{(2n_x+1)^2(2n_y+1)^2(2n_x)!(2n_y)!R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}} \times \qquad (30)
$$

$$
\times\Bigg[|\langle N_y V_y|Y^{P_y}_{n_y}|N_y V_y\rangle|^2 \sum_{N'_x V'_x}{}' \frac{|\langle N_x V_x|Y^{P_x}_{n_x}|N'_x V'_x\rangle|^2}{(E(N_x)+E(V_x))-(E(N'_x)+E(V'_x))} +
$$

$$
+ |\langle N_x V_x|Y^{P_x}_{n_x}|N_x V_x\rangle|^2 \sum_{N'_y V'_y}{}' \frac{|\langle N_y V_y|Y^{P_y}_{n_y}|N'_y V'_y\rangle|^2}{(E(N_y)+E(V_y))-(E(N'_y)+E(V'_y))}\Bigg].
$$

由上式可知，非对称陀螺分子的誘导力的表示式和唐敖庆与孙家鍾[1]曾經得到过的对称陀螺分子的結果一致．(30)式不仅告訴我們分子間的誘导力，同时由此式也可以得到各种极矩的极化系数的表示式．将(30)式改写成下式：

$$
\overline{\Delta E(xy)}_{2,D} = -\sum_{n_x n_y} \frac{1}{R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}}\Bigg[\alpha_{n_x,n_y} \sum_{P_y} |\langle N_y V_y|Y^{P_y}_{n_y}|N_y V_y\rangle|^2 + \qquad (31)
$$

$$
+ \alpha_{n_y,n_x} \sum_{P_x} |\langle N_x V_x|Y^{P_x}_{n_x}|N_x V_x\rangle|^2\Bigg],
$$

式中的 n_i 极矩的极化系数定义如下：

$$
\alpha_{n_i,n_j} = \frac{(4\pi)^2(2n_i+2n_j)!}{(2n_i+1)^2(2n_j+1)^2(2n_i)!(2n_j)!} \times
$$

$$
\times \sum_{N'_i V'_i}{}' \frac{\sum_{P_i} |\langle N_i V_i|Y^{P_i}_{n_i}|N'_i V'_i\rangle|^2}{(E(N'_i)+E(V'_i))-(E(N_i)+E(V_i))}. \qquad (32)
$$

为了計算誘导力，实际上应該进一步寻找出高极矩的极化系数和能够直接測定的一些物理量的連系．

五、色 散 力

用推导誘导力的同样方法，我們得到非对称陀螺分子的色散力为

$$
\overline{\Delta E(xy)}_{2,L} = -\sum_{\substack{n_x P_x\\ n_y P_y}} \frac{(4\pi)^2(2n_x+2n_y)!}{(2n_x+1)^2(2n_y+1)^2(2n_x)!(2n_y)!R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}} \times \qquad (33)
$$

$$\times \sum_{\substack{N'_xV'_x \\ N'_yV'_y}}{}' \frac{|\langle N_xV_x|Y^{P_x}_{n_x}|N'_xV'_x\rangle|^2|\langle N_yV_y|Y^{P_y}_{n_y}|N'_yV'_y\rangle|^2}{(E(N'_x)+E(V'_x)+E(N'_y)+E(V'_y))-(E(N_x)+E(V_x)+E(N_y)+E(V_y))},$$

上式和对称陀螺分子的結果一致[1]. 値得注意的是，誘导力和色散力都不和分子的轉动量子数 J、σ 有关，因此不必再应用(27)式求平均値，所以它們和温度无关. 由于分子的基态和激发态的能級差別甚大，有时可以将誘导力和色散力表示式中的能級差近似地等于某一个数値，譬如用分子的离解能，再运用下列求和公式:

$$\sum_{N'V'}{}' |\langle NV|Y^p_n|N'V'\rangle|^2 = \langle NV|Y^p_nY^{p*}_n|NV\rangle - |\langle NV|Y^p_n|NV\rangle|^2, \tag{34}$$

(33)式化簡为

$$\overline{\Delta E(xy)}_{z,L} = -\sum_{\substack{n_xP_x \\ n_yP_y}} \frac{(4\pi)^2(2n_x+2n_y)!}{(2n_x+1)^2(2n_y+1)^2(2n_x)!(2n_y)!R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}(\Delta N_x+\Delta N_y)} \times \tag{35}$$

$$\times\left[\langle N_xV_x|Y^{P_x}_{n_x}Y^{P_x^*}_{n_x}|N_xV_x\rangle - |\langle N_xV_x|Y^{P_x}_{n_x}|N_xV_x\rangle|^2\right]\times$$

$$\times\left[\langle N_yV_y|Y^{P_y}_{n_y}Y^{P_y^*}_{n_y}|N_yV_y\rangle - |\langle N_yV_y|Y^{P_y}_{n_y}|N_yV_y\rangle|^2\right].$$

(35)式变得比較簡单，只需知道基态的波函数和能量，就可以近似計算誘导力和色散力.

将极化系数表示式(32)改写成下式:

$$\alpha_{n_i,n_j} = \frac{(4\pi)^2(2n_i+2n_j)!}{(2n_i+1)^2(2n_j+1)^2(2n_i)!(2n_j)!} \sum_{N'_jV'_j}{}' \frac{\sum_{P_j}|\langle N_jV_j|Y^{P_j}_{n_j}|N'_jV'_j\rangle|^2}{h\nu_{N_jV_jN'_jV'_j}}, \tag{36}$$

式中 $h\nu_{N_jV_jN'_jV'_j} = (E(N'_j)+E(V'_j))-(E(N_j)+E(V_j))$. 当上式中的所有 $\nu_{N_jV_jN'_jV'_j}$ 可以仅用其中的某一个 ν^*_j 代替时，则有

$$\sum_{P_j}|\langle N_jV_j|Y^{P_j}_{n_j}|N^*_jV^*_j\rangle|^2 = \frac{(2n_i+1)^2(2n_j+1)^2(2n_i)!(2n_j)!}{(4\pi)^2(2n_i+2n_j)!}h\nu^*_j\alpha_{n_j,n_i}, \tag{37}$$

将(37)式代入(33)式，非对称陀螺的色散力可表示为

$$\overline{\Delta E(xy)}_{z,L} = -\sum_{n_xn_y}\frac{(2n_x+1)^2(2n_y+1)^2(2n_x)!(2n_y)!h}{(4\pi)^2(2n_x+2n_y)!}\times$$

$$\times\frac{\alpha_{n_x,n_y}\alpha_{n_y,n_x}}{R_{xy}^{2n_x+2n_y+2}}\times\frac{\nu^*_x\nu^*_y}{\nu^*_x+\nu^*_y}. \tag{38}$$

应該注意到，由(33)式所定义的偶极矩极化系数和前人所定义的相差一个 $\frac{4}{3}\pi$ 因子，因此不难看出，(38)式的偶极矩作用項和London[10]的单原子的色散力的表示式一致. (38)式中的 ν^*_j 可以由光譜测定. 为了計算分子間的色散力，如何由实驗测定分子的高极矩极化系数的問題，需要进一步发展.

六、三离子力

与上节的推导方法相同，由(22)式得到非对称陀螺分子的三离子力如下:

$$\overline{\Delta E(yxz)_2} = -\sum_{n_x p_x} \frac{4\pi q_y q_z e^2 P_{n_x}(\cos\Theta_x)}{(2n_x+1)^2 R_{xy}^{n_x+1} R_{xz}^{n_x+1}} \times$$

$$\times \sum_{N'_x V'_x}{}' \frac{|\langle N_x V_x | Y_{n_x}^{p_x} | N'_x V'_x \rangle|^2}{(E(N'_x) + E(V'_x)) - (E(N_x) + E(V_x))}. \tag{39}$$

考虑极化系数(32)式的定义,(39)式也可以用它表示出来:

$$\overline{\Delta E(yxz)_2} = -\sum_{n_x} \frac{q_y q_z e^2 \alpha_{n_x,0}}{4\pi R_{xy}^{n_x+1} R_{xz}^{n_x+1}} P_{n_x}(\cos\Theta_x) \tag{40}$$

$$= -\sum_{n_x}\sum_{m} \frac{(-1)^m (n_x - |m|)! q_y q_z e^2 \alpha_{n_x,0}}{4\pi (n_x + |m|)! R_{xy}^{n_x+1} R_{xz}^{n_x+1}} \times$$

$$\times P_{n_y}^m(\cos\theta'_y) P_{n_z}^m(\cos\theta'_z) e^{-im(\phi'_y - \phi'_z)},$$

上式的推导过程中利用了勒氏多項式的加合定理,式中的球面坐标(R_{xy}, θ'_y, ϕ'_y)和(R_{xz}, θ'_z, ϕ'_z)分别表示 y 离子和 z 离子的重心在以 x 离子的重心为原点的坐标系中的坐标.

对于中性分子, $qe = \sum_i e_i = 0$, 由(39)式得知

$$\overline{\Delta E(yxz)_2} = 0. \tag{41}$$

将上式代入(18)式,立刻得到一个結論: 中性的非对称陀螺分子間的范德瓦耳斯引力、准确到二級摄动理論,是可以累加的,为永久极矩作用力、誘导力和色散力之和,即二分子力之和.

虽然以上只考虑三个分子所組成的体系,不难証明,对于 N 个分子所組成的体系,所有本文的結果全部适用.

本文在唐敖庆教授和吳式枢教授指导下完成,我們向他們表示衷心的謝意.

参　考　文　献

[1] 唐敖庆,孙家鍾,科学記录, **1** (4) (1957), 219 頁.
[2] 唐敖庆,孙家鍾,科学記录, **2** (5) (1958), 154 頁.
[3] 唐敖庆,江天生, 1955 东北人民大学自然科学学报,第一期, 208 頁.
[4] Carlson C. 和 Rushbrooke, G. S., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **46** (1950), 262.
[5] Wang, S. C., *Phys. Rev.*, **34** (1929), 243.
[6] King, G. W., Hainer, R. M. and Cross, P. C., (1943) *J. Chem. Phys.*, **11** (1943), 27.
[7] Clasine Van Winter, *Physica*, **5** (1954), 274.
[8] Wigner, E. P., Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quanten mechanik der Atomspektron.
[9] Biedenham L. C., Blatt J. M. and Rose M. E., *Rev. of Mod. Phys.*, **24** (1952), 249.
[10] London F., *Zeits. f. Physik*, **63** (1930), 245.

THE PROBLEM OF THE VAN DER WAALS FORCES FOR A SYSTEM OF ASYMMETRIC TOP MOLECULES

SUN CHIA-CHUNG, KIANG TUNG-CHEN

(*Kirin University*)

In this article, the Van der Waals forces for a system composed of asymmetric top molecules, which have never been investigated before, are systematically treated by the quantum mechanical method. Having made use of the expansion formula of $\frac{1}{r_{ij}}$ in the two center series of surface harmonics and the important relations of the Wigner coefficient, we have obtained the closed formulas of the eletrostatic force, the inductive force, the dispersive force and the three ionic force up to any high moments.