

т. е. при сведении обоих ядер в одну точку (например, связь между термами молекулы H_2 и атома He). По этому поводу могут быть без труда получены следующие правила. Из терма «составного» атома со спином S , орбитальным моментом L и четностью P могут получиться при разведении составляющих атомов молекулярные термы со спином, равным S , и моментом относительно оси, равным $\Lambda = 0, 1, \dots, L$, причем для каждого из этих значений Λ получается по одному терму. Четность молекулярного терма совпадает с четностью P атомного терма (g при $P = +1$ и u при $P = -1$). Молекулярный терм с $\Lambda = 0$ будет Σ^+ -термом, если $(-1)^L P = +1$, или Σ^- -термом, если $(-1)^L P = -1$.

Задачи

1. Определить возможные термы молекул H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , которые могут получиться при соединении атомов в нормальных состояниях.

Решение. Согласно изложенным в тексте правилам находим следующие возможные термы:

молекула H_2 (атомы в состояниях 2S):	$1\Sigma_g^+$, $3\Sigma_u^+$,
» N_2 (» » » 4S):	$1\Sigma_g^+$, $3\Sigma_u^+$, $5\Sigma_g^+$, $7\Sigma_u^+$,
» Cl_2 (» » » 2P):	$2^1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^-$, $1\Pi_g$, $1\Pi_u$, $1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $3\Sigma_g^-$,
» O_2 (» » » 3P):	$3\Pi_g$, $3\Pi_u$, $3\Delta_u$, $2^1\Sigma_g^+$, $1\Sigma_u^-$, $1\Pi_g$, $1\Pi_u$, $1\Delta_g$, $2^3\Sigma_u^+$, $3\Sigma_g^-$, $3\Pi_u$, $3\Pi_g$, $3\Delta_u$, $2^5\Sigma_g^+$, $5\Sigma_u^-$, $5\Pi_g$, $5\Pi_u$, $5\Delta_g$

(цифры перед символом терма указывают число термов данного типа, если это число превышает единицу).

2. То же для молекул HCl , CO .

Решение. При соединении различных атомов существуют также и четность их состояний. Согласно формуле (31,6) находим, что нормальные состояния атомов H , O , C четны, а атомов Cl — нечетны (электронные конфигурации атомов — см. табл. 3). По изложенным в тексте правилам находим

молекула HCl (атомы в состояниях 2S_g , 2P_u):	$1^{\cdot}3\Sigma^+$, $1^{\cdot}3\Pi$;
» CO (» » » 3P_g , 3P_g):	$2^1,3,5\Sigma^+$, $1,3,5\Sigma^-$, $2^1,3,5\Pi$, $1,3,5\Delta$.

§ 81. Валентность

Свойство атомов соединяться друг с другом, образуя молекулу, описывается с помощью понятия о *валентности*. Каждому атому приписывается определенная валентность и при соединении атомов их валентности должны взаимно насыщаться, т. е. каждой валентной связи атома должна соответствовать валентная связь другого атома. Например, в молекуле метана CH_4 четыре валентные связи четырехвалентного атома углерода насыщаются валентными связями четырех одновалентных атомов водорода. Приступая к физическому истолкованию валентности, начнем с простейшего примера — соединения двух атомов водорода в молекулу H_2 .

Рассмотрим два атома водорода, находящихся в основном состоянии (2S). При их сближении может получиться система, находящаяся в молекулярном состоянии $^1\Sigma_g^+$ или $^3\Sigma_u^+$. Синглетный терм соответствует антисимметричной спиновой волновой функции, а триплетный терм — симметричной функции. Координатная же волновая функция, напротив, у термина $^1\Sigma$ симметрична, а у термина $^3\Sigma$ антисимметрична. Очевидно, что основным термом молекулы H_2 может быть только терм $^1\Sigma$. Действительно, антисимметричная волновая функция $\psi(r_1, r_2)$ (r_1, r_2 — радиусы-векторы обоих электронов) во всяком случае обладает узлами (она обращается в нуль при $r_1 = r_2$), а потому не может относиться к наиболее низкому состоянию системы.

Численный расчет показывает, что электронный терм $^1\Sigma$ действительно имеет глубокий минимум, соответствующий образованию устойчивой молекулы H_2 . В состоянии же $^3\Sigma$ энергия $U(r)$ монотонно падает с увеличением расстояния между ядрами, что соответствует взаимному отталкиванию обоих атомов H^1 (рис. 29).

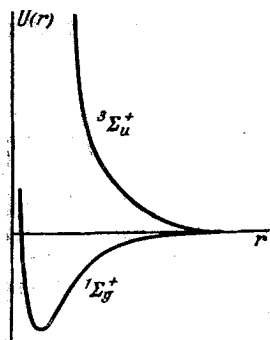


Рис. 29

Таким образом, в основном состоянии полный спин молекулы водорода равен нулю, $S = 0$. Оказывается, что этим свойством обладают молекулы практически всех химически устойчивых соединений элементов главных групп. Среди неорганических молекул исключение представляют двухатомные молекулы O_2 (основное состояние $^3\Sigma$) и NO (основное состояние $^2\Pi$) и трехатомные молекулы NO_2 ,

ClO_2 (полный спин $S = 1/2$). Что касается элементов промежуточных групп, то они обладают особыми свойствами, о которых речь будет идти ниже, после того как мы изучим валентные свойства элементов главных групп.

Способность атомов соединяться друг с другом связана, таким образом, с их спином (*W. Heitler, H. London, 1927*). Соединение происходит так, чтобы спины атомов взаимно скомпенсировались. В качестве количественной характеристики способности атомов к взаимному соединению удобно пользоваться целым числом — удвоенным спином атома. Это число совпадает с химической валентностью атома. При этом надо иметь в виду, что один и тот же

¹⁾ Мы отвлекаемся здесь от сил ван-дер-ваальсового притяжения между атомами (см. § 89). Существование этих сил означает наличие минимума (расположенного на больших расстояниях) и на кривой $U(r)$ термина $^3\Sigma$. Этот минимум, однако, очень неглубок по сравнению с минимумом на кривой $^1\Sigma$ и в масштабе рис. 29 вообще не был бы заметен.

атом может обладать различной валентностью в зависимости от того, в каком состоянии он находится.

Рассмотрим с этой точки зрения элементы главных групп периодической системы. Элементы первой группы (первый столбец в табл. 3, группа щелочных металлов) обладают в нормальном состоянии спином $S = 1/2$, и соответственно их валентность равна единице. Возбужденное состояние с большим спином может быть получено только за счет возбуждения электрона из заполненной оболочки. Соответственно этому, эти состояния находятся настолько высоко, что возбужденный атом не может образовать устойчивую молекулу¹⁾.

Атомы элементов второй группы (второй столбец в табл. 3, группа щелочноземельных металлов) обладают в нормальном состоянии спином $S = 0$. Поэтому в нормальном состоянии эти атомы не могут вступать в химические соединения. Однако сравнительно близко к основному состоянию расположено возбужденное, имеющее в незаполненной оболочке конфигурацию sp вместо s^2 и полный спин $S = 1$. Валентность атома в этом состоянии равна 2; это и есть основная валентность элементов второй группы.

Элементы третьей группы обладают в нормальном состоянии электронной конфигурацией s^2p со спином $S = 1/2$. Однако путем возбуждения электрона из заполненной s -оболочки получается возбужденное состояние с конфигурацией sp^2 и спином $S = 3/2$, расположенное близко к нормальному. Соответственно этому, элементы этой группы ведут себя и как одновалентные, и как трехвалентные. При этом первые элементы этой группы (В, Al) ведут себя только как трехвалентные. Наклонность к проявлению валентности 1 растет с увеличением атомного номера, и Тl ведет себя уже в равной степени как одновалентный и трехвалентный элемент (например, в соединениях $TlCl$ и $TlCl_3$). Это связано с тем, что в первых элементах группы энергетическое преимущество большей энергии связи в соединениях трехвалентного элемента (по сравнению с соединениями одновалентного элемента) преобладает над энергией возбуждения атома.

В элементах четвертой группы основное состояние имеет конфигурацию s^2p^2 со спином 1, а близкое к нему возбужденное состояние — конфигурацию sp^3 со спином 2. Этим состояниям соответствуют валентности 2 и 4. Как и в третьей группе, первые элементы четвертой группы (С, Si) проявляют в основном высшую валентность (исключение представляет, например, соединение CO), а склонность к проявлению низшей валентности возрастает с увеличением атомного номера.

В атомах элементов пятой группы основное состояние обладает конфигурацией s^2p^3 и спином $S = 3/2$, так что соответствующая

¹⁾ Об элементах Cu, Ag, Au — см. в конце этого параграфа.

валентность равна трем. Возбужденное состояние с бóльшим спином может получиться только путем перехода одного из электронов в оболочку со следующим значением главного квантового числа. Ближайшее такое состояние имеет конфигурацию sp^3s' и спин $S = 5/2$ (посредством s' мы условно обозначаем здесь s -состояние электрона с главным квантовым числом, на единицу бóльшим, чем в состоянии s). Хотя энергия возбуждения этого состояния сравнительно велика, но все же возбужденный атом может вступить в устойчивое соединение. Соответственно этому, элементы пятой группы ведут себя как трех- и пентавалентные (так, азот в NH_3 трехвалентен, а в HNO_3 — пентавалентен).

В шестой группе элементов в основном состоянии (конфигурация s^2p^4) спин равен 1, так что атом двухвалентен. Возбуждение одного из p -электронов приводит к состоянию s^2p^3s' со спином 2, а возбуждение еще одного s -электрона приводит к состоянию $sp^3s'p'$ со спином 3. В обоих возбужденных состояниях атом может вступать в устойчивые молекулы, проявляя соответственно валентности 4 и 6. При этом первый элемент шестой группы (кислород) проявляет только валентность 2, а следующие элементы группы проявляют также и высшие валентности (так, сера в H_2S , SO_2 , SO_3 соответственно двух-, четырех- и шестивалентна).

В седьмой группе (группа галоидов) в основном состоянии (конфигурация s^2p^5 , спин $S = 1/2$) атомы одновалентны. Они могут, однако, вступать в устойчивые соединения и в возбужденных состояниях с конфигурациями s^2p^4s' , $s^2p^3s'p'$, $sp^3s'p'^2$ со спинами, соответственно равными $3/2$, $5/2$, $7/2$, что соответствует валентностям 3, 5, 7. При этом первый элемент группы (F) всегда одновалентен, а следующие элементы проявляют также и высшие валентности (так, хлор в HCl , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 соответственно одно-, трех-, пяти- и семивалентен).

Наконец, атомы элементов группы благородных газов обладают в основном состоянии полностью заполненными оболочками (так что спин $S = 0$), а их энергии возбуждения велики. Соответственно этому, валентность равна нулю и эти элементы химически инертны ¹⁾.

¹⁾ Некоторые из них все же образуют устойчивые соединения (с фтором, кислородом). Возможно, что эти валентности связаны с переходом электронов из внешней заполненной оболочки в энергетически сравнительно близкие незаполненные f - (или d -) состояния.

Упомянем также о своеобразном эффекте притяжения, возникающем при взаимодействии атома благородного газа с возбужденным атомом того же элемента. Этот эффект связан с удвоением числа возможных состояний, получающихся при сведении двух одинаковых атомов, находящихся в различных состояниях (см. § 80). Переход возбуждения от одного атома к другому заменяет в этом случае обменное взаимодействие, приводящее к обычной валентности. Примером такой молекулы является молекула He_2 . Такого же типа связь имеет место в молекулярных ионах, состоящих из двух одинаковых атомов (например, H_2^+).

По поводу всех этих рассуждений необходимо сделать следующее общее замечание. Утверждение о том, что атом входит в молекулу с валентностью, свойственной его возбужденному состоянию, отнюдь не означает, что при разведении атомов на большие расстояния мы непременно получим возбужденный атом. Оно означает лишь, что распределение электронной плотности в молекуле таково, что вокруг ядра данного атома оно близко к электронному распределению в изолированном возбужденном атоме. Предел же, к которому стремится электронное распределение при увеличении расстояния между ядрами, может при этом соответствовать невозбужденным атомам.

При соединении атомов в молекулу заполненные электронные оболочки атомов мало меняются. Распределение же электронной плотности в незаполненных оболочках может существенно измениться. В наиболее резко выраженных случаях так называемой *гетерополярной связи* все валентные электроны переходят от одних атомов к другим, так что можно сказать, что молекула состоит из ионов с зарядами, равными (в единицах e) их валентности. Элементы первой группы электроположительны — в гетерополярных соединениях они отдают электроны, образуя положительные ионы. При переходе к следующим группам электроположительность постепенно падает, переходя в электроотрицательность, в наибольшей степени присущую элементам седьмой группы. По поводу гетерополярности надо сделать такое же замечание, которое было сделано выше о возбужденных атомах в молекуле. Если молекула гетерополярна, то это отнюдь не означает, что при разведении атомов мы непременно получим два иона. Так, из молекулы CsF мы действительно получили бы ионы Cs^+ и F^- , но молекула NaF дает в пределе нейтральные атомы Na и F (поскольку сродство фтора к электрону больше ионизационного потенциала цезия, но меньше ионизационного потенциала натрия).

В противоположном предельном случае так называемой *гомеополярной связи* атомы в молекуле остаются в среднем нейтральными. Гомеополярные молекулы, в противоположность гетерополярным, не обладают значительным дипольным моментом. Разница между гетеро- и гомеополярными типами связи чисто количественная, и могут осуществляться все переходные случаи.

Перейдем теперь к элементам промежуточных групп. Элементы групп палладия и платины по характеру своих валентных свойств мало отличаются от элементов главных групп. Разница заключается в том, что благодаря сравнительно глубокому расположению d -электронов в атоме они слабее взаимодействуют с другими атомами в молекуле. В результате этого среди соединений этих элементов относительно часто встречаются «ненасыщенные» соединения с молекулами, обладающими отличным от нуля спином (фактически не превышающим $1/2$). Каждый из элементов может

проявлять различные валентности, причем они могут отличаться здесь и на единицу, а не только на два, как у элементов главных групп (где изменение валентности связано с возбуждением какого-либо электрона с компенсированным спином, в результате чего освобождаются сразу спины пары электронов).

Элементы группы редких земель характеризуются наличием незаполненной *f*-оболочки. *f*-электроны расположены гораздо глубже *d*-электронов и в связи с этим вовсе не принимают участия в валентности. Таким образом, валентность редкоземельных элементов определяется только *s*- и *p*-электронами незаполненных оболочек¹⁾. Надо, однако, иметь в виду, что при возбуждении атома *f*-электроны могут переходить в *s*- и *p*-состояния, увеличивая тем самым валентность на единицу. Поэтому и редкоземельные элементы проявляют валентности, отличающиеся на единицу (фактически все они трех- и четырехвалентны).

Своеобразное положение занимают элементы группы актиния. Ac и Th вообще не содержат *f*-электронов, а в их валентности участвуют *d*-электроны; поэтому по своим химическим свойствам они аналогичны элементам групп палладия и платины, а не редкоземельным элементам. Что касается урана, то хотя в нормальном состоянии атом U содержит *f*-электроны, но в соединениях у него тоже нет *f*-электронов. Наконец, атомы элементов Np, Pu, Am, Cm сохраняют *f*-электроны и в соединениях, но участвующие в валентности электроны и у них являются *s*- и *d*-электронами. В этом смысле они гомологичны урану. Максимальное возможное число «неспаренных» *s*- и *d*-электронов равно соответственно 1 и 5; поэтому максимальная валентность элементов группы актиния равна шести (между тем как максимальная валентность редкоземельных элементов, с участвующими в валентности *s*- и *p*-электронами, равна $1 + 3 = 4$).

Элементы группы железа занимают по своим валентным свойствам промежуточное положение между редкоземельными элементами и элементами групп палладия и платины. В их атомах *d*-электроны расположены сравнительно глубоко и в целом ряде соединений вовсе не принимают участия в валентной связи. В этих соединениях, следовательно, элементы группы железа ведут себя подобно редкоземельным элементам. Сюда относятся соединения ионного типа (например, FeCl_2 , FeCl_3), в которые атом металла входит в виде простого катиона. Подобно редкоземельным элементам, элементы группы железа в этих соединениях могут проявлять самые различные валентности.

¹⁾ *d*-электроны, имеющиеся в незаполненных оболочках атомов некоторых из редкоземельных элементов, несущественны, так как фактически эти атомы всегда вступают в соединения в таких возбужденных состояниях, в которых *d*-электронов нет.

Другим типом соединений элементов группы железа являются так называемые *комплексные* соединения. Они характеризуются тем, что атом промежуточного элемента входит в молекулу не в виде простого иона, а составляет часть сложного, комплексного, иона (например, ион MnO_4^- в KMnO_4 , ион $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$). В таких комплексных ионах атомы расположены ближе друг к другу, чем в простых ионных соединениях, и в них d -электроны принимают участие в валентной связи. Соответственно этому, в комплексных соединениях элементы группы железа ведут себя подобно элементам групп палладия и платины.

Наконец, необходимо оговорить, что элементы Cu, Ag, Au, отнесенные в § 73 к главным группам, в ряде соединений ведут себя как промежуточные. Эти элементы способны проявлять валентность, превышающую единицу, за счет перехода электронов из d -оболочки в близкую по энергии p -оболочку (например, у Cu из $3d$ в $4p$). В таких соединениях атомы имеют незаполненную d -оболочку и ведут себя как промежуточные (Cu — как элементы группы Fe, а Ag, Au — как элементы группы Pd и Pt).

Задача

Определить электронные термы молекулярного иона H_2^+ , получающегося при соединении атома водорода в нормальном состоянии с ионом H^+ , при больших (по сравнению с боровским радиусом) расстояниях R между ядрами (Л. Д. Ландау, 1961; С. Herring, 1961)¹.

Решение. Эта задача, по своей постановке, аналогична задаче § 50: вместо двух одномерных потенциальных ям мы имеем здесь две трехмерные ямы (вокруг двух ядер) с общей аксиальной симметрией относительно линии, соединяющей ядра. Уровень $E_0 = -1/2$ (основной уровень атома водорода)² расщепляется на два уровня $U_g(R)$ и $U_u(R)$ (термы ${}^2\Sigma_g^+$ и ${}^2\Sigma_u^+$, отвечающих электронным волновым функциям

$$\Psi_{g,u}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x, y, z) \pm \psi_0(-x, y, z)],$$

симметричной и антисимметричной относительно плоскости $x = 0$, делящей пополам расстояние между ядрами (находящимися в точках $x = \pm R/2$ на оси x). Здесь $\psi_0(x, y, z)$ — волновая функция электрона в одной из потенциальных ям. Полностью аналогично тому, как это было сделано в задаче § 50, получим

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp \iint \psi_0 \frac{\partial \psi_0}{\partial x} dy dz, \quad (1)$$

где интегрирование производится по плоскости $x = 0$ ³.

¹) Решение аналогичной задачи для молекулы H_2 — см. Л. П. Горьков, Л. П. Питаевский, ДАН СССР 151, 822 (1963); С. Herring, M. Flicker, Phys. Rev. 134A, 362 (1964) (при этом во второй статье исправлена допущенная в первой вычислительная ошибка).

²) В этой задаче пользуемся атомными единицами.

³) Подчеркнем, что искомый эффект определяется, таким образом, областью расстояний, на которых электрон одинаково взаимодействует с обоими ядрами.

Функцию ψ_0 (соответствующую движению, скажем, вокруг ядра 1, находящегося в точке $x = R/2$) ищем в виде

$$\psi_0 = \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}, \quad (2)$$

где a — медленно меняющаяся функция (в атоме водорода было бы $a = 1$). Функция ψ_0 должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$\frac{1}{2} \Delta \psi + \left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{R} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \psi = 0 \quad (3)$$

(r_1, r_2 — расстояния электрона от ядер 1 и 2); в качестве полной энергии электрона в этом уравнении стоит разность $E_0 - 1/R$, так как само E_0 содержит в себе также и энергию $1/R$ кулонова отталкивания ядер.

Поскольку функция ψ_0 быстро убывает при удалении от оси x , в интеграле (1) существенна лишь область малых (по сравнению с R) значений y, z . При $y, z \ll R$ подстановка (2) в (3) дает

$$\frac{da}{dx} + \frac{a}{R/2 + x} - \frac{a}{R} = 0$$

(мы пренебрегли вторыми производными медленно меняющейся функции a и положили $r_2 \approx R/2 + x$). Решение этого уравнения, обращаемое в единицу при $x \rightarrow R/2$ (т. е. вблизи ядра 1), есть

$$a = \frac{2R}{R + 2x} \exp\left(\frac{x}{R} - \frac{1}{2}\right).$$

Формула (1) дает теперь

$$U_{g,u} - E_0 = \mp \frac{4}{\pi e} \int_{R/2}^{\infty} e^{-2r_1} 2\pi r_1 dr_1 = \mp 2R e^{-R-1}.$$

Величина расщепления ¹⁾

$$U_g - U_u = -4R e^{-R-1}. \quad (4)$$

На достаточно больших расстояниях это экспоненциально убывающее выражение становится меньше эффекта второго приближения по дипольному взаимодействию атома H с ионом H⁺. Поскольку поляризуемость атома водорода в нормальном состоянии равна 9/2 (см. (77,9)), а поле иона H⁺ есть $\mathcal{E} = 1/R^2$, соответствующая энергия взаимодействия равна $-9/4R^4$ и с ее учетом

$$U_{g,u}(R) - E_0 = \mp 2R e^{-R-1} - \frac{9}{4R^4}. \quad (5)$$

Второй член сравнивается с первым лишь при $R = 10,8$. Укажем также, что терм $U_u(R)$ имеет при $R = 12,6$ минимум, равный $-5,8 \cdot 10^{-5}$ ат. ед. ($-1,6 \cdot 10^{-3}$ эВ) ²⁾.

¹⁾ Аналогичный результат для молекулы H₂ (см. указанные выше статьи): $U_g - U_u = -1,64 \cdot R^{5/2} e^{-2R}$.

²⁾ Этот минимум, связанный с ван-дер-ваальсовыми силами, очень неглубок по сравнению с минимумом термина $U_g(R)$, соответствующего нормальному состоянию устойчивого иона H₂⁺; этот основной минимум находится при $R = 2,0$ и составляет $-0,60$ ат. ед. ($-16,3$ эВ).