

электронных координат в плоскости, проходящей через ядра молекул, то состояние с $L=0$ может характеризоваться тремя собственными значениями $\Lambda = 0$, $P_i = \pm 1$ и собственными значениями оператора инверсии (см. § 33). Последние имеют два значения ± 1 , обозначаемые буквами g (четное состояние) и u (нечетное состояние). Эти индексы помещаются справа внизу. Например, ${}^1\Sigma_g^+$ отвечает терму, волновая функция которого четна, не меняет знака при воздействии оператора отражения в плоскости, проходящей через ось z , проекция момента на ось z равна нулю, терм синглетный. Мы знаем далее, что оператор инверсии коммутирует с оператором L_z . Поэтому состояния с $\Lambda \neq 0$ также могут быть как четными, так и нечетными. Иными словами, возможны состояния Π_u , Π_g , Δ_u , Δ_g и т. д.

Остановимся на вопросе о вырождении электронных термов. Если Λ задано, то это означает, что определена абсолютная величина проекции момента на ось z . Так как энергия системы не может зависеть от ориентации проекции момента относительно оси z , т. е. одинакова при $L_z = +\Lambda$ и $L_z = -\Lambda$, то мы приходим к выводу, что каждый терм с $L_z \neq 0$ двукратно вырожден. Укажем, наконец, что энергия электронных термов молекулы того же порядка, что и энергия атомных термов.

§ 79. Молекула водорода, понятие о теории химической связи

Единственной молекулой, для которой удастся получить достаточно точное решение уравнения для электронного терма, является молекула водорода. Вычисление терма молекулы водорода имеет важное принципиальное значение.

Если отсчитывать энергию от энергии неподвижных разведенных атомов, то стабильной молекуле отвечают отрицательные значения электронных термов. Энергия (отрицательная) молекулы является мерой химической связи образующих ее атомов. Таким образом, расчет электронных термов молекулы является вместе с тем количественной теорией химической связи между атомами.

Установление природы химической связи является одним из фундаментальных результатов квантовой механики.

До появления квантовой механики не существовало каких-либо обоснованных представлений о природе химической связи, в особенности о природе гомеополярных молекул. Напомним, что под гомеополярными молекулами понимают молекулы, построенные из нейтральных атомов. К таким молекулам относятся, например, молекулы, содержащие одинаковые атомы. Мы попытаемся на примере молекулы водорода выяснить некоторые характерные особенности теории химической связи.

Уравнение Шредингера для электронных термов молекулы водорода имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi = E\psi. \quad (79,1)$$

Здесь R — расстояние между ядрами атомов водорода; величины r_{a_1} , r_{a_2} , r_{b_1} , r_{b_2} — соответственно расстояния между ядром a и первым электроном, ядром a и вторым электроном, ядром b и первым электроном, ядром b и вторым электроном; r_{12} — расстояние между электронами.

Если атомы, образующие молекулу, разведены на бесконечно большое расстояние, можно утверждать, что один из электронов, например N_1 , будет связан с ядром a , а другой (электрон N_2) — с ядром b . При сближении атомов, в силу тождественности электронов, такое утверждение теряет смысл.

Точное решение уравнения Шредингера (79,1) представляет большие математические трудности, поэтому был проведен целый ряд приближенных расчетов. Мы воспользуемся теорией возмущений, позволяющей сравнительно просто выяснить основные особенности системы. Вопрос о степени точности расчета будет обсужден позднее. В качестве волновой функции нулевого приближения выберем волновую функцию системы с бесконечно удаленными ядрами. При бесконечном удалении ядер друг от друга ($R \rightarrow \infty$) волновая функция системы из двух электронов и двух ядер имеет вид

$$\psi_1^0 = \psi_a(r_{a_1}) \psi_b(r_{b_2}), \quad (79,2)$$

где $\psi_a(r_{a_1})$ и $\psi_b(r_{b_2})$ — волновые функции атома водорода, в которых соответственно первый электрон находится при ядре a , второй электрон — при ядре b .

Очевидно, что эти функции удовлетворяют уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a_1}} \right) \psi_a(r_{a_1}) &= E_0 \psi_a(r_{a_1}), \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \psi_b(r_{b_2}) &= E_0 \psi_b(r_{b_2}). \end{aligned} \right\} \quad (79,3)$$

Нас интересует нормальное состояние молекулы водорода. Поэтому под E_0 следует понимать низший энергетический уровень атома водорода. Состояние ψ_1^0 является вырожденным. Действительно, этой же энергией обладает состояние

$$\psi_2^0 = \psi_a(r_{a_2}) \psi_b(r_{b_1}), \quad (79,4)$$

отличающееся от первого перестановкой электронов. Подчеркнем, что ψ_1^0 и ψ_2^0 являются собственными функциями различных операторов и не ортогональны друг к другу.

Волновые функции нулевого приближения представим в виде симметризованных комбинаций функций ψ_1^0 и ψ_2^0 , т. е. в виде

$$\left. \begin{aligned} \psi_s^0 &= A_1 [\psi_a(r_{a_1}) \psi_b(r_{b_2}) + \psi_a(r_{a_2}) \psi_b(r_{b_1})], \\ \psi_a^0 &= A_2 [\psi_a(r_{a_1}) \psi_b(r_{b_2}) - \psi_a(r_{a_2}) \psi_b(r_{b_1})]. \end{aligned} \right\} \quad (79,5)$$

Постоянные A_1 и A_2 определяются из условия нормировки

$$\int |\psi_s^0|^2 dV_1 dV_2 = \int |\psi_a^0|^2 dV_1 dV_2 = 1.$$

Они равны

$$A_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s^2)}}; \quad A_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s^2)}},$$

где величина s представляет степень неортогональности функций ψ_1^0 и ψ_2^0 и равна

$$s^2 = \int \psi_1^0 \psi_2^0 dV_1 dV_2. \quad (79,6)$$

При таком выборе невозмущенных функций, которые представляют симметризованные волновые функции отдельных атомов, оператор возмущения включает взаимодействие электронов и ядер между собой и электронов с «чужими» ядрами. Непосредственное применение теории возмущений недопустимо: волновые функции нулевого приближения не ортогональны друг другу. Поэтому необходимо несколько модифицировать теорию возмущений. Напишем возмущенные волновые функции и энергию возмущенной системы в виде

$$\left. \begin{aligned} \psi_s &= \psi_s^0 + \psi'_s, \\ \psi_a &= \psi_a^0 + \psi'_a, \\ E &= E_0 + \varepsilon. \end{aligned} \right\} \quad (79,7)$$

Тогда уравнение (79,1) для функции ψ'_s запишется в виде

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) A_1 [\psi_a(r_{a_1}) \psi_b(r_{b_2}) + \psi_a(r_{a_2}) \psi_b(r_{b_1})] + \\ & + \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) \psi'_s + \left[E_0 + \varepsilon - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}} + \frac{e^2}{r_{b_1}} + \right. \\ & \left. + \frac{e^2}{r_{b_2}} \right] A_1 [\psi_a(r_{a_1}) \psi_b(r_{b_2}) + \psi_a(r_{a_2}) \psi_b(r_{b_1})] + \\ & + \left[E_0 + \varepsilon - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}} + \frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}} \right] \psi'_s = 0. \end{aligned}$$

Используя уравнения (79,3) и опуская малые члены, содержащие произведение оператора возмущения на возмущенную волновую функцию, получаем

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}} + E_0 \right\} \psi'_s = \\ = - \left\{ A_1 \left[\varepsilon - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} \right] \psi_s^0 + A_1 \left(\frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) \Phi_1^0 + A_1 \left(\frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \Phi_2^0 \right\}. \quad (79,8)$$

Аналогичное выражение получается при подстановке ψ_a .

При дальнейших расчетах мы будем пользоваться следующей общей теоремой. Для существования решения уравнения с правой частью

$$(\hat{H}_0 - E_k^0) \psi = \varphi$$

необходимо, чтобы правая часть φ была ортогональна к функции ψ_k^0 , удовлетворяющей однородному уравнению 1).

Применяя эту теорему к (79,8), потребуем, чтобы правая часть (79,8) была ортогональна к решению однородного уравнения, т. е. к невозмущенной собственной функции Φ_1^0 . Умножая правую часть (79,8) на Φ_1^0 и интегрируя, находим

$$\int \left(\varepsilon - \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R} \right) [\Phi_1^0 \pm \Phi_2^0] \Phi_1^0 dV + \\ + \int \left(\frac{e^2}{r_{b_1}} + \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) (\Phi_1^0)^2 dV \pm \int \left(\frac{e^2}{r_{a_1}} + \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \Phi_1^0 \Phi_2^0 dV = 0,$$

1) Доказательство особенно легко провести в случае невырожденного спектра. Запишем уравнение в виде

$$(\hat{H}_0 - E_n^0) \psi = \varphi, \quad (1)$$

где \hat{H}_0 — линейный оператор, имеющий невырожденный спектр собственных значений

$$\hat{H}_0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0.$$

Разложим функцию ψ по функциям ψ_k^0 :

$$\psi = \sum a_k \psi_k^0.$$

Подставляя ψ в (1), имеем

$$\sum_{k \neq n} a_k (E_k^0 - E_n^0) \psi_k^0 = \varphi.$$

Вычисляя интеграл $\int \psi_n^0 \varphi dx$, находим, что он равен нулю. Это и доказывает наше утверждение.

где знак плюс относится к симметричной функции. Аналогичные выкладки приводят к формуле со знаком минус в случае антисимметричной функции.

Учитывая условие нормировки, имеем

$$\varepsilon (1 \pm s^2) = \int \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{b_1}} - \frac{e^2}{r_{a_2}} \right) (\Phi_1^0)^2 dV \pm \int \left(\frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a_1}} - \frac{e^2}{r_{b_2}} \right) \Phi_1^0 \Phi_2^0 dV.$$

Разрешая последнее уравнение относительно ε , находим поправку к энергии

$$\varepsilon = \frac{J \pm K}{1 \pm s^2}, \quad (79,9)$$

где

$$\left. \begin{aligned} J(R) &= e^2 \int \psi_a^2(r_{a_1}) \psi_b^2(r_{b_2}) \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} \right] dV_1 dV_2, \\ K(R) &= e^2 \int \psi_a(r_{a_1}) \psi_b(r_{b_1}) \psi_a(r_{a_2}) \psi_b(r_{b_2}) \times \\ &\quad \times \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) dV_1 dV_2. \end{aligned} \right\} (79,10)$$

В формуле (79,9) знак плюс соответствует симметричному состоянию, характеризующемуся волновой функцией ψ_s^0 , знак минус — антисимметричному состоянию (волновая функция ψ_a^0). Если ψ_s^0 и ψ_a^0 были бы взаимно ортогональны, то мы получили бы, что $s = 0$. При этом (79,9) совпала бы с обычной формулой теорий возмущений для поправки к энергии.

Найденные выражения J и K аналогичны интегралам, полученным в § 67. Интеграл J определяет кулоновское взаимодействие ядер и электронов друг с другом. Величина K представляет обменную энергию. Полная волновая функция молекулы водорода представляет произведение координатной и спиновой функции. Так как полная функция системы должна быть антисимметричной, то симметричную по координатам функцию следует умножить на антисимметричную спиновую функцию и наоборот. Поэтому состояние (ψ_s^0) является состоянием со спином электронов, равным нулю (синглетное состояние). Аналогичные рассуждения показывают, что волновая функция ψ_a^0 описывает состояние молекулы со спином, равным единице. Для того чтобы выяснить, какое из этих двух состояний приводит к связанному состоянию (молекуле), надо найти зависимость величины ε от радиуса R . Это можно сделать, если в интегралы (79,10) вместо ψ_a и ψ_b подставить волновые функции нормаль-

ного состояния атома водорода. Результаты вычисления удобно представить на графике (рис. 22). Здесь E_1 и E_2 — энергии молекулы, отвечающие соответственно синглетному и триплетному состояниям. Мы видим, что два атома водорода с полным электронным спином, равным единице, не могут образовать связанного состояния, так как E_2 не имеет минимума. Связанное состояние может быть лишь синглетным состоянием. Зная вид $E_1(R)$, можно определить энергию связи, а также эффективный размер молекулы. Минимум потенциальной энергии лежит при $R_0 = 0,79 \text{ \AA}$. Энергия связи не очень хорошо совпадает с экспериментальными значениями. Это обусловлено тем, что оператор, выбранный в качестве возмущения, не содержит малого параметра и не мал по сравнению с невозмущенным оператором. Поэтому количественное применение теории возмущений необоснованно.

Несколько лучшие результаты дают другие приближенные методы. Однако общий качественный вывод о природе химической связи с образованием устойчивой молекулы из двух атомов правилен. Устойчивость молекулы целиком определяется величиной и знаком обменного интеграла. Именно, для образования устойчивого химического соединения необходимо (хотя и недостаточно), чтобы спины атомов были антипараллельны. Это обстоятельство часто подменяют не вполне точным утверждением — «силы химической связи являются обменными силами». В § 67 мы подробно обсудили квантовомеханическую теорию обменных сил и смысл такого рода формулировок. Во всяком случае, несомненно, что силы, ответственные за образование гомеоплярных химических соединений, имеют специфический квантовомеханический характер. Часто говорят также, что «связываются антипараллельные спины». Предыдущий расчет ясно показывает большую степень условности такой терминологии. На примере молекулы водорода можно выявить не только квантовомеханическую природу сил химической связи, но и трудности, возникающие при расчетах образования молекулярных систем.

Приведенный расчет позволяет сделать общий вывод о том, что каждой валентности в химическом соединении отвечает пара электронов с антипараллельными спинами, связанных между собой обменным взаимодействием.

Отсюда следует, что ответственным за химические свойства атомов являются неспаренные внешние электроны, находящиеся

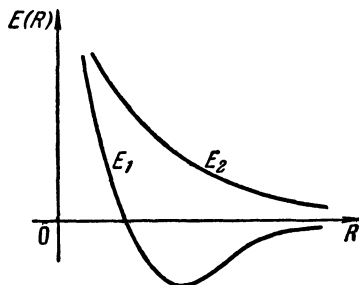


Рис. 22.

в незаполненных оболочках. Валентность атома определяется числом таких неспаренных электронов. При образовании гомеоплярного химического соединения эти электроны «коллективируются», т. е. не могут более считаться принадлежащими данному атому. Вместе с тем конфигурация незаполненного состояния видоизменяется так, что оно приближается к заполненной структуре. Иными словами, электроны спариваются так, что спины всех электронов в молекуле стремятся взаимно компенсироваться. Устойчивые гомеоплярные молекулы имеют тенденцию к спариванию всех электронов. В наиболее устойчивых молекулах все электроны спарены, полный спин молекулы $S = 0$ и мультиплетность равна единице.

Эти качественные результаты хорошо согласуются с опытными данными для большинства молекул. Следует упомянуть еще о некоторых обстоятельствах, важных для понимания образования молекул. Первым из них является упомянутое в § 73 свойство атомов вступать в химическую связь не в нормальном, а в возбужденном состоянии. В свете разобранных только что теории это свойство становится понятным. При взаимодействии двух атомов возможен переход одного из них в возбужденное состояние под влиянием возмущения. Если энергия, выигрываемая при образовании соединения с атомом в возбужденном состоянии больше, чем в соединении с атомом в нормальном состоянии, то первое будет отвечать более устойчивой молекулярной конфигурации.

Так, например, в § 73 мы видели, что устойчивый терм атома углерода есть 3P_0 . Углерод имеет два неспаренных электрона в $2p$ -состоянии, и его валентность в нормальном состоянии равна двум.

Однако у атома углерода имеется возбужденное состояние с конфигурацией $1s^2, 2s, 2p^3$, в котором атом находится в состоянии 5S . Это состояние лежит на 4, 2 электронвольта выше нормального. В 5S -состоянии углерод имеет четыре неспаренных электрона и его валентность равна четырем. В соединениях, для которых выигрываемая энергия больше 4, 2 электронвольта, углерод выступает как четырехвалентный.

Вторым свойством молекул, следующим из общей теории, является их геометрическая форма. Образование химического соединения связано с величиной кулоновского и обменного интегралов, содержащих произведения волновых функций. Если среди этих волновых функций фигурируют волновые функции электронов в p -состоянии, обладающие анизотропией в пространстве (см. § 38), то наибольшее перекрытие волновых функций достигается в избранных пространственных направлениях. В виде примера можно привести молекулу NH_3 . У атома азота, имеющего конфигурацию $1s^2, 2s^2, 2p^3 - {}^4S$, ответственными за

химическую связь являются три p -электрона. Волновые функции этих электронов имеют наибольшее значение в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В образовавшейся молекуле NH_3 углы между связями N—H близки (хотя и не равны строго) к 90° .

Последним обстоятельством, важным для понимания строения молекул является то, что волновая функция возбужденного состояния представляет линейную комбинацию волновых функций электронов. Например, в упомянутом выше возбужденном состоянии атома углерода волновая функция является линейной комбинацией волновых функций — одного $2s$ - и трех $2p$ -электронов, $2s$ - и $2p$ -состояния могут входить с разными весами при образовании волновой функции. Это обстоятельство, именуемое гибридизацией состояний, позволяет, например, понять, почему все четыре валентности атома углерода совершенно идентичны между собой.

Отсылая за подробностями к специальным руководствам¹⁾, подчеркнем, что при переходе к количественным расчетам сил химической связи и строения образующихся молекул возникают очень большие расчетные трудности. Эти трудности связаны с тем, что взаимодействие, ответственное за образование химической связи, невозможно считать малым возмущением.

§ 80. Взаимодействие атомов на больших расстояниях

Помимо сил химического характера, связывающих в некоторых случаях атомы в молекулы, между атомами, находящимися на сравнительно больших расстояниях друг от друга, происходит слабое взаимодействие. Рассмотрим два атома, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Благодаря сферической симметрии атомы не имеют средних дипольных моментов. Однако недиагональные матричные элементы дипольных моментов отличны от нуля.

Наглядно можно представлять себе дипольные моменты атомов как результат квантовомеханического движения электронов, приводящего к появлению и исчезновению дипольного момента, который равен нулю только в среднем. В результате этого в обоих атомах индуцируются такие дипольные моменты. Часто в качестве наглядной иллюстрации разбирают взаимодействие двух осцилляторов, в которых индуцированные дипольные моменты непосредственно выражаются через их нулевые колебания.

¹⁾ См., например, У. Козман, Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960; Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбал, Квантовая химия, ИЛ, 1948.