

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.

Энергия взаимодействия атомов может быть вычислена по теории возмущений. В качестве оператора возмущения следует взять энергию взаимодействия двух диполей, даваемую формулой (17,12) ч. 1. Поправка к энергии первого порядка равна

$$E_1 = H'_{nn} = \int \psi^* \left\{ \frac{\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3 (\mathbf{d}_1 \mathbf{n}) (\mathbf{d}_2 \mathbf{n})}{R^3} \right\} \psi dV = \\ = \frac{\bar{\mathbf{d}}_1 \cdot \bar{\mathbf{d}}_2 - 3 (\bar{\mathbf{d}}_1 \mathbf{n}) (\bar{\mathbf{d}}_2 \mathbf{n})}{R^3} = 0$$

в силу $\bar{\mathbf{d}}_1 = \bar{\mathbf{d}}_2 = 0$. Поправка второго порядка может быть написана в виде

$$E_2 = \frac{1}{R^6} \sum_m \frac{[\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3 (\mathbf{d}_1 \mathbf{n}) (\mathbf{d}_2 \mathbf{n})]_{mn}^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{A}{R^6}.$$

Величина

$$A = \sum_m \frac{[\mathbf{d}_1 \mathbf{d}_2 - 3 (\mathbf{d}_1 \mathbf{n}) (\mathbf{d}_2 \mathbf{n})]_{mn}^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

согласно результатам § 53, всегда отрицательна. Поэтому окончательно

$$U_{\text{в-д-в}} = E_2 = - \frac{\text{const}}{R^6}.$$

Полученная формула выражает закон взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Это взаимодействие не имеет специфического характера в том смысле, что оно отвечает силам притяжения, убывающим как $\frac{1}{R^7}$ для всех атомов, независимо от их природы. Величина постоянной может быть выражена через поляризуемость атомов и варьируется для разных атомов. Таким образом, ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами представляет такой же характерный квантовомеханический эффект, как и химическое взаимодействие. Его нельзя понять на основе классических представлений, поскольку атомы не имеют «готового» дипольного момента.

Силы Ван-дер-Ваальса, в отличие от сил, приводящих к образованию химической связи, обладают аддитивностью. Если во взаимодействие вступают не два, а три и более атомов, то энергия взаимодействия системы, как и всякое другое слабое возмущение, получается сложением энергий попарных взаимодействий.

Полученный результат имеет вполне общий характер, поскольку мы не пользовались конкретным видом волновых функций.

Однако если атомы находятся не в S -состояниях, то они могут иметь отличное от нуля среднее значение квадрупольного момента. В этом случае, кроме найденного ван-дер-ваальсова взаимодействия, между атомами будет иметь место квадруполь-квадрупольное взаимодействие $\sim \frac{1}{R^5}$.

В отличие от атомов, молекулы могут обладать средним дипольным моментом. Если, однако, его величина мала, а также мал квадрупольный момент, то формула для $U_{\text{в-д-в}}$ относится и к молекулам.

Своеобразная ситуация возникает при взаимодействии двух одинаковых атомов, находящихся в разных состояниях, скажем, при взаимодействии возбужденного и невозбужденного атомов одного и того же элемента. В этом случае в системе возникает дополнительное вырождение, связанное с возможностью обмена возбуждениями между атомами.

Оператором возмущения и в этом случае является оператор диполь-дипольного взаимодействия. Однако энергия взаимодействия определяется не средним значением этого оператора, а из решения соответствующего секулярного уравнения (см. § 54). Если данные атомы имеют отличные от нуля матричные элементы перехода между основным и рассматриваемым возбужденным состоянием, то энергия взаимодействия оказывается отличной от нуля уже в первом приближении теории возмущений. В этом случае между атомами осуществляется диполь-дипольное взаимодействие с резонансной передачей возбуждения. Энергия этого взаимодействия, как легко видеть, убывает лишь обратно пропорционально кубу расстояния между атомами, $U \sim \frac{1}{R^3}$.

Предположим, например, что один из атомов находится в основном 1S_0 -состоянии, а другой — в возбужденном 1P_1 -состоянии. Волновые функции, отвечающие этим состояниям, обозначим через φ и ψ_m соответственно (индекс m характеризует проекцию момента в состоянии 1P_1 , $m = -1, 0, 1$). Таким образом, система из двух невзаимодействующих атомов оказывается шестикратно вырожденной. Она описывается невозмущенными функциями вида $\varphi(1)\psi_m(2)$ и $\varphi(2)\psi_m(1)$ ($m = -1, 0, 1$). Матричные элементы от оператора взаимодействия \hat{H}'

$$\hat{H}' = \frac{d_1 d_2}{R^3} - \frac{3(d_1 R)(d_2 R)}{R^5}$$

по этим волновым функциям не равны нулю для переходов между состояниями, отличающимися перебросом возбуждения. Вычисления удобно проводить в системе координат с осью z , направленной по вектору R . Решая секулярное уравнение вида

(54,4), мы находим выражение для энергий взаимодействия

$$U_1 = \pm \frac{g^2}{R^3}, \quad U_2 = \mp \frac{2g^2}{R^3}, \quad (80,1)$$

где через g мы обозначили матричный элемент вида

$$g = \int \psi_0^* d_z \varphi dV.$$

Верхние знаки в формулах (80,1) относятся к симметричным, а нижние — к антисимметричным, по возбуждениям, состояниям. Энергии U_1 отвечают состояниям с $\Lambda=1$, а энергии U_2 — с $\Lambda=0$.

В газовых системах, в которых имеется значительная концентрация возбужденных атомов, диполь-дипольное взаимодействие с резонансной передачей возбуждения может играть более существенную роль, чем взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Оно не исчезает при корректном усреднении по ориентациям дипольного момента атома и при определенных условиях дает основной вклад в термодинамические функции системы¹⁾. Резонансное диполь-дипольное взаимодействие не аддитивно.

§ 81. Сопоставление молекулярных термов с атомными

Состояния молекулы, образовавшейся из двух атомов, можно связать с состояниями последних, если представить себе процесс образования молекулы как результат их бесконечно медленного сближения.

В ходе процесса сохраняется проекция момента на ось, соединяющую оба ядра. С другой стороны, как мы видели выше, в молекуле будет сохраняться проекция момента Λ на эту ось (см. § 78). Определим возможные значения Λ , а также число энергетических состояний вновь образовавшейся молекулы.

Пусть атомы характеризуются полными моментами, соответственно L_1 и L_2 . Для определенности будем предполагать, что $L_1 > L_2$. Проекции моментов атомов могут принимать соответственно следующие значения:

$$M_1 = L_1, \quad L_1 - 1, \quad L_1 - 2, \quad \dots - L_1,$$

$$M_2 = L_2, \quad L_2 - 1, \quad L_2 - 2, \quad \dots - L_2.$$

Согласно определению величины Λ (см. § 78) ее максимальному значению $\Lambda = L_1 + L_2$ соответствует единственное состояние, в котором проекции атомов равны $M_1 = L_1$, $M_2 = L_2$. Следующее возможное значение Λ равно $\Lambda = L_1 + L_2 - 1$. Этому значению Λ соответствуют два терма, возникших из двух со-

¹⁾ В. И. Мальнев, С. И. Пекар, ЖЭТФ 51, 1811 (1966); 58, 1113 (1970); Ю. А. Вдовин, ЖЭТФ 54, 445 (1968).