

поэтому эффективное число Z^* , для которого выполняется условие экстремума функции (18.13):

$$2Z^* \frac{\kappa e^2}{a} - 4 \frac{\kappa e^2}{a} + \frac{5}{8} \frac{\kappa e^2}{a} = 0.$$

Отсюда следует

$$Z^* = \frac{27}{16}.$$

Осталось записать «согласованные» значения функции состояния и уровня энергии, опираясь на исходное приближение и уточняя в нем лишь параметр Z :

$$\psi = \frac{1}{\pi} \left(\frac{27}{16a} \right)^3 e^{-\frac{27}{16a}(r_1+r_2)},$$

$$E = -\frac{\kappa e^2}{a} \left(\frac{27}{16} \right)^2.$$

(Можно произвести сравнение с результатом в первом приближении теории возмущений. Там было $|E| = 2,75 \frac{\kappa e^2}{a}$; теперь $|E| = 2,85 \frac{\kappa e^2}{a}$; экспериментальное значение: $|E| = 2,90 \frac{\kappa e^2}{a}$.)

Для возбужденных состояний атома гелия, а также для других более сложных атомов вычисления значительно сложнее, но общие направления их те же: в интеграл подставляют функцию, которую хотят улучшить, варьируют интеграл, уточняют функцию, снова подставляют ее в интеграл и т. д., пока результаты не станут повторяться, что свидетельствует о достижении предельно возможной точности. В рассмотренном нами примере процедура заканчивается на первом этапе — найденные значения оказываются лучшими из тех, какие можно получить по данному методу.

§ 19. ПОНЯТИЕ О ПРИРОДЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

19.1. Расчет энергии связи молекулы водорода по методу Гайтлера — Лондона. Для исследования молекулы водорода средствами квантовой механики требуется решить уравнение Шредингера с оператором Гамильтона:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{\kappa e^2}{r_{1b}} - \frac{\kappa e^2}{r_{2c}} - \frac{\kappa e^2}{r_{1c}} - \frac{\kappa e^2}{r_{2b}} + \frac{\kappa e^2}{r_{1,2}} + \frac{\kappa e^2}{R} \quad (19.1)$$

Обозначения операторов расстояний ясны из схемы на рисунке 19.1. Ядра атомов считаются неподвижными. Магнитными взаимодействиями пренебрегаем. Для решения задачи применим теорию возмущений в варианте, предложенном В. Гайтлером и Г. Лондоном в 1927 г.

В качестве невозмущенной системы возьмем два не взаимодействующих атома водорода, находящихся на расстоянии R друг от друга. Ясно, что взаимодействие между электронами и взаимодействие между ядрами относится к возмущению, а поправка к энергии, даваемая теорией возмущений, есть энергия связи атомов в молекуле. Расчет этой поправки и даст ответ на поставленную задачу. Предварительно полезно заметить, что для устойчивого состояния системы энергия связи должна быть отрицательной (см. ч. I, § 5).

Запишем оператор Гамильтона для невозмущенной системы:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{me^2}{r_{1b}} - \frac{me^2}{r_{2c}}. \quad (19.2)$$

Уравнение Шредингера с гамильтонианом (19.2) допускает в нулевом приближении точные решения в виде линейных комбинаций произведений волновых функций φ_b и φ_c .

Функция φ_b описывает состояние одного из электронов, когда он находится в первом атоме; точно так же φ_c — функция состояния для электрона, находящегося во втором атоме. Спектр квантовых состояний не взаимодействующих электронов и вид соответствующих одночастичных волновых функций известны, так как задача об атоме водорода решена ранее.

Если оба электрона находятся в состоянии $1s$, то имеем основное состояние молекулы водорода, которое и исследуется далее. Запишем одночастичные волновые функции состояния $1s$ для обоих электронов. Пользуясь формулами (10.11), (11.11) и (11.21) имеем

$$\begin{aligned} \varphi_b(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{1b}}{a}}, & \varphi_c(1) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{1c}}{a}}, \\ \varphi_b(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{2b}}{a}}, & \varphi_c(2) &= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{2c}}{a}} \end{aligned}$$

(здесь a — боровский радиус).

Из этих координатных функций нужно построить симметричную функцию нулевого приближения системы двух электронов при антипараллельных спинах и антисимметричную — при параллельных спинах (см. § 14). Необходимые волновые функции нулевого приближения имеют вид симметризованных одночастичных произведений:

$$\Psi_{(\pm)} = N_{(\pm)} [\varphi_b(1) \varphi_c(2) \pm \varphi_b(2) \varphi_c(1)], \quad (19.3)$$

где $N_{(\pm)}$ — нормировочный множитель.

Выбор знака в формуле (19.3) зависит от полного спина молекулы водорода. Если электроны имеют одинаково ориентированные спины, то $s=1$, и следует взять знак « $-$ ». Если спины направлены противоположно друг другу, то $S=0$, и ставится знак « $+$ » (см. § 14).

Энергия молекулы в нулевом приближении равна сумме энергий изолированных атомов, находящихся в основном состоянии: $E^{(0)} = -27,2$ эВ. Уровень энергии $E^{(0)}$ двукратно вырожден.

Прежде чем переходить от нулевого к первому приближению, нужно нормировать функции (19.3). При вычислениях следует учитывать, что функции φ_b и φ_c относятся к разным атомам и в них входят расстояния, отсчитываемые от разных центров — точек b и c . Пусть \vec{r}_1 и \vec{r}_2 — радиус-векторы точек пространства в одной системе координат, начало которой связано с ядром b :

$$\int \psi_{(\pm)}^2 dV_1 dV_2 = N_{(\pm)}^2 \left[\int \varphi_b^2(1) \varphi_c^2(2) dV_1 dV_2 + \int \varphi_b^2(2) \varphi_c^2(1) dV_1 dV_2 \pm 2 \int \varphi_b(1) \varphi_c(2) \varphi_b(2) \varphi_c(1) dV_1 dV_2 \right].$$

(Для краткости координаты r_1 и r_2 указаны только цифрами.) Одночастичные функции φ_b и φ_c нормированы, так что

$$\int \varphi_b^2(1) dV_1 = 1 \text{ и т. д.}$$

Замечая, что при указанном выборе начала системы координат $\vec{r}_1 = \vec{r}_{1b}$, $\vec{r}_2 = \vec{R} + \vec{r}_{2c}$, получаем

$$\int \psi_{(\pm)}^2 dV_1 dV_2 = 2N_{(\pm)}^2 [1 \pm \Sigma^2(R)], \quad (19.4)$$

где

$$\Sigma(R) = \int \varphi_b(1) \varphi_c(1) dV_1 = \int \varphi_b(2) \varphi_c(2) dV_2$$

называется интегралом перекрытия волновых функций. Нормируя волновую функцию (19.3) на единицу, имеем

$$N_{(\pm)}^2 = \frac{1}{2(1 \pm \Sigma^2)}.$$

(Тот же результат получится, если выбрать начало координат в точке c .)

Для нахождения энергии основного состояния молекулы водорода в первом приближении теории возмущений применим формулу

$$E^{(1)} = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 dx, \quad (19.5)$$

где \hat{H} — полный гамильтониан системы, а ψ_0 — волновые функции нулевого приближения.

Если из $E^{(1)}$ можно выделить $E^{(0)}$, то искомая поправка — энергия связи молекулы: $\Delta E^{(1)} = E^{(1)} - E^{(0)}$ — в полном соответствии с формулой теории возмущений (16.8).

Итак, подставляя функции (19.3) в формулу (19.5), получаем

$$E_{(\pm)}^{(1)} = \int \psi_{(\pm)}^* \hat{H} \psi_{(\pm)} dV_1 dV_2. \quad (19.6)$$

Напомним, что волновые функции одноэлектронных состояний $\varphi_b(1)$, $\varphi_c(2)$ и т. д., являются собственными функциями операторов Гамильтона для изолированных атомов. Например,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + \frac{\kappa e^2}{r_{1b}} \right) \varphi_b(1) = E_{1s} \varphi_b(1),$$

где E_{1s} — энергия атома водорода в состоянии $1s$. Используя это свойство, можно преобразовать выражение (19.6) к виду

$$E_{(\pm)}^{(1)} = \frac{Q \pm A}{1 \pm \Sigma^2} + E_{1s} + E_{1s}, \quad (19.7)$$

где

$$\begin{aligned} Q(R) &= \frac{\kappa e^2}{2} \left\{ \frac{2}{R} + \int \varphi_b^2(1) \varphi_c^2(2) \frac{dV_1 dV_2}{r_{1,2}} + \int \varphi_b^2(2) \varphi_c^2(1) \frac{dV_1 dV_2}{r_{1,2}} \right. \\ &\quad \left. - \int \left(\frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{1c}} \right) \varphi_b^2(1) \varphi_c^2(2) dV_1 dV_2 - \int \left(\frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{2c}} \right) \varphi_b^2(2) \varphi_c^2(1) dV_1 dV_2 \right\}, \\ A(R) &= \frac{\kappa e^2}{2} \left\{ \varphi_b(1) \varphi_b(2) \varphi_c(1) \varphi_c(2) \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{1,2}} - \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{1c}} \right) dV_1 dV_2 + \right. \\ &\quad \left. + \int \varphi_b(1) \varphi_b(2) \varphi_c(1) \varphi_c(2) \cdot \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{1,2}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2c}} \right) dV_1 dV_2 \right\}. \quad (19.8) \end{aligned}$$

В формуле для Q второе и третье слагаемые равны между собой. То же самое можно сказать о четвертом и пятом слагаемых. В конечном итоге

$$Q(R) = \kappa e^2 \left\{ \frac{1}{R} + \int \frac{\varphi_b^2(1) \varphi_c^2(2)}{r_{1,2}} dV_1 dV_2 - \int \frac{\varphi_b^2(1)}{r_{1c}} dV_1 - \int \frac{\varphi_c^2(2)}{r_{2b}} dV_2 \right\}$$

выражает энергию кулоновского взаимодействия всех частиц, входящих в молекулу. При этом заряд каждого из электронов можно для наглядности считать распределенным в пространстве вокруг ядер атомов с плотностью $\rho_b(1) = -e\varphi_b^2(1)$ или $\rho_c(2) = -e\varphi_c^2(2)$.

Энергию, определяемую интегралом $A(R)$, называют обменной энергией (см. § 17). Она составляет часть энергии электрического взаимодействия между электронами и ядрами, обусловленную неразличимостью электронов.

Теперь мы располагаем всем необходимым для определения энергии связи молекулы водорода. С помощью (19.7) находим

$$\Delta E_{(\pm)}^{(1)} = \frac{Q(R) \pm A(R)}{1 \pm \Sigma^2(R)}.$$

Энергия связи зависит от расстояния между ядрами. Вычисления показывают, что при параллельных спинах кривая $\Delta E_{(-)}^{(1)}$ монотонно убывает с ростом R (рис. 19.2). Так как она не имеет минимума, то связанное состояние молекулы при единичном полном спине не образуется. Напротив, при антипараллельных спинах функция $\Delta E_{(+)}^{(1)}$ имеет минимум на расстоянии $R_0 = 0,080$ нм (экспериментальное значение равновесного расстояния $0,074$ нм). Поэтому при нулевом полном спине системы возможно образование молекулы из атомов водорода.

Различия во взаимодействии атомов в состояниях с полным спином 1 и 0

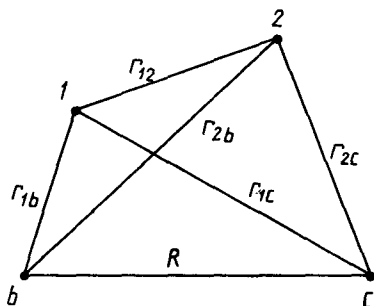


Рис. 19.1.

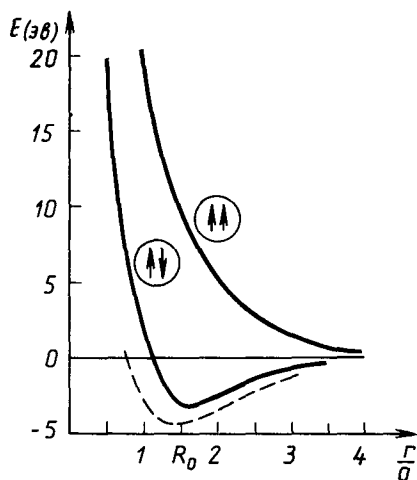


Рис. 19.2.

легко понять, если исследовать поведение функций состояния молекулы (19.3). Функция $\psi_{(-)}$ обращается в нуль на плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей ядра, и проходящей посередине между ними: вероятность нахождения электронов здесь равна нулю. Функция $\psi_{(+)}$ в точках этой плоскости отлична от нуля, отлична от нуля и вероятность обнаружения электронов в пространстве между ядрами. Это приводит к преобладанию сил притяжения по отношению к силам отталкивания при $R > R_0$. (Если $R < R_0$, то атомы отталкивают друг друга.)

Величина энергии связи, рассчитанная в первом приближении теории возмущений, довольно плохо согласуется с экспериментальным ее значением, то же относится и к равновесному расстоянию (см. рис. 19.2). Однако качественное объяснение образования связи достигнуто. Выяснено, что энергия связи существенно зависит от величины обменного интеграла $A(R)$. Поэтому образование химической связи невозможно понять без учета обменного взаимодействия и зависимости его от взаимной ориентации спинов. (Количественные результаты могут быть улучшены при расчетах с помощью других приближенных методов.)

19.2. Адиабатическое приближение. В общем случае оператор Гамильтона для молекулы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_e + \hat{U}(r, R), \quad (19.9)$$

где

$$\hat{T}_R = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \right) \Delta_R$$

— оператор кинетической энергии движения ядер, а

$$\hat{T}_e = \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \Delta_k$$

— оператор кинетической энергии движения электронов; $U(r, R)$ — потенциальная энергия взаимодействия всех частиц. Буква R обозначает операторы координат ядер, а r — совокупность операторов координат электронов.

Ядра в тысячи или даже десятка и сотни тысяч раз тяжелее электронов. В то же время для всех частиц одинакова средняя интенсивность действующих на них сил. Это обуславливает относительную медленность движения ядер и большую подвижность

легких частиц. Все это приводит к выводу, что электроны в своем движении успевают перестраиваться в такт движению ядер. Поэтому состояние электронной подсистемы должно зависеть от мгновенного расположения ядер. Напротив, ядра реагируют только на усредненное воздействие электронов. Это объясняется большой массой ядер, так что даже при очень малом перемещении ядер электроны успевают сделать большое число оборотов вокруг них.

Высказанные физические соображения лежат в основе подхода, при котором раздельно изучаются легкая и тяжелая подсистемы в молекуле. Сначала рассматривается движение электронов при закрепленных ядрах. Получив данные при всех возможных значениях координат ядер, рассчитывают движение самих ядер: сведения об электронах позволяют вычислить силы, действующие на ядра как функции переменных R .

С математической стороны при таком способе исследования молекул учитывается, что оператор \hat{T}_R в гамильтониане (19.9) представляет собой малое слагаемое по сравнению с другими членами и в первом приближении может быть опущен. Это соответствует замене оператора \hat{H} оператором \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 = \hat{T}_r + \hat{U}(r, R).$$

Собственные функции и собственные значения оператора \hat{H}_0 находятся из уравнения

$$\hat{H}_0 \varphi_n(r, R) = E_n(R) \varphi_n(r, R). \quad (19.10)$$

Аргументами функций φ_n являются координаты электронов r . Координаты ядер R суть параметры, от которых зависят φ_n и энергия молекулы E_n , найденная без учета движения ядер. Для устойчивых состояний кривая $E_n(R)$ должна иметь точку минимума.

Функции состояния φ_n описывают движение легких частиц при закрепленных ядрах. На следующем этапе исследуется тяжелая подсистема.

Ищем волновую функцию молекулы в виде разложения

$$\Psi = \sum_n f_n(R) \varphi_n(r, R).$$

Сомножители φ_n — решения уравнения (19.10). Коэффициенты $f_n(R)$ описывают перемещение ядер. Подставим ряд Ψ в полное уравнение Шредингера для молекулы:

$$\hat{H} \sum_n f_n \varphi_n = E \sum_n f_n \varphi_n.$$

Исходя из этого соотношения можно показать, что функции $f_n(R)$ удовлетворяют системе уравнений

$$(\hat{T}_R + E_n(R) - E) f_n(R) = \sum_k \hat{\Lambda}_{nk} f_k.$$

Операторы $\hat{\Lambda}_k$ мы не будем выписывать в явном виде. Их обычно считают малыми членами и отбрасывают, что соответствует изучению движения ядер на основе приближенных уравнений

$$(\hat{T}_R + E_n(R) - E) f_n(R) = 0.$$

По виду это уравнения Шредингера, в которых роль потенциальной энергии играет величина $E_n(R)$, найденная из уравнения (19.10). Опущенные члены с операторами $\hat{\Lambda}_k$ учитывали возможность перехода электронной подсистемы из одного квантового состояния в другое, вызванного движением ядер. В рассматриваемом приближении переходов не происходит и состояние системы электронов можно считать фиксированным. Итак, E есть энергия молекулы, взятая уже с учетом движения ядер.

Данное приближение в теории молекул называется *адиабатическим*. Для него характерно раздельное изучение движения электронов и ядер. Обе компоненты — электронная и ядерная — описываются разными множителями в полной волновой функции молекулы:

$$\Psi_n(r, R) = f_n(R) \varphi_n(r, R).$$

Квантовое состояние электронной оболочки молекулы определяется сразу при всех значениях параметра R (см. задачу о молекуле водорода).

Движение ядер рассматривается при неизменном электронном состоянии молекулы. Конфигурация электронного облака позволяет рассчитывать силы, действующие на ядра. В частности, они могут быть найдены как градиенты от потенциальной энергии $E_n(R)$ (дифференцировать нужно по координатам ядер). Заметим, что энергия $E_n(R)$ не зависит от координат электронов и представляет собой характеристику, усредненную по движению легких частиц. (Как нетрудно видеть,

$$E_n(R) = \int \psi_n^* \hat{H}_0 \psi_n dr.)$$

Сдвиг ядер от точки минимума R_0 приводит к возрастанию функции $E_n(R)$, поэтому относительное движение ядер может быть только колебаниями около положения равновесия R_0 .

Помимо внутреннего колебательного движения молекула может совершать вращательное движение вокруг центра масс как твердое тело. (Поступательное движение вместе с центром масс из рассмотрения исключается как не представляющее интереса.)

При небольшой амплитуде колебаний ядер изменения электронного состояния молекулы не происходит. Поэтому и можно отдельно изучать движение электронов и ядер. В общем случае движение ядер вызывает переходы из одного электронного состояния в другое, и оба вида движения нельзя рассматривать по отдельности. Но и в этом случае адиабатическое приближение позволяет понять процессы, происходящие в молекуле.

19.3. Наглядная интерпретация сил химической связи между атомами. Качественные особенности взаимодействия атомов в молекулах легко объяснить на основе простых модельных представлений, базирующихся на результатах изучения молекулы водорода.

Химическая связь возникает в результате обобществления электронов, принадлежащих двум разным атомам. Атомы вступают в соединение, если энергия объединенной системы ниже энергии изолированных атомов. Уменьшение энергии происходит вследствие перераспределения электрического заряда в электронной оболочке молекулы. Плотность электронного облака увеличивается в пространстве между атомами. Это происходит за счет корреляции со спинами движения электронов, за счет обменного взаимодействия. По своей природе химическая связь сводится к электрическому взаимодействию между всеми электронами и ядрами в системе. Если известна плотность распределения заряда в электронной оболочке молекул, то энергия взаимодействия может быть оценена по классическим формулам. Однако конфигурацию электронного облака нельзя установить средствами классической физики. Она определяется из решения уравнения Шредингера для всей системы с учетом спина, класса симметрии волновой функции и т. д.

При ковалентной связи отрицательный заряд электронного облака в значительной своей части сосредоточивается в области между ядрами. При ионной связи вероятность обнаружения электрона возле одного атома оказывается значительно больше, чем около другого. Об этом говорят как о переходе электрона из одного атома в другой. (В системе двух атомов переход становится энергетически выгодным, если энергия ионизации первого атома меньше энергии, выделяющейся при подсоединении электрона ко второму атому.)

Благодаря обменному характеру взаимодействия интенсивность связи существенно зависит от перекрывания волновых функций. По-

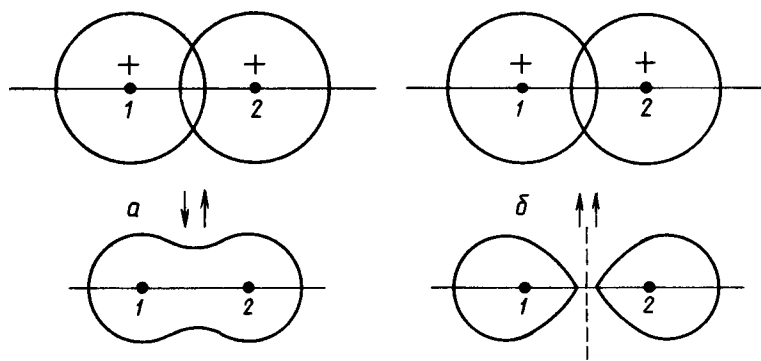


Рис. 19.3. Форма электронного облака в молекуле водорода: *a* — при симметричной координатной волновой функции; *b* — при антисимметричной. (В первом случае заметно сгущение облака в пространстве между ядрами.)

этому химические силы быстро убывают с увеличением расстояния между атомами.

Объединение атомов в молекулу через ковалентную связь возможно лишь в том случае, если электрон одного атома вступает в «обмен» с электроном другого атома, имеющим противоположное направление спина. Эта пара электронов, как видно из примера молекулы водорода, описывается симметричной координатной функцией, обеспечивающей возникновение притяжения между атомами (рис. 19.3).

Силы химической связи обладают свойством насыщения: атом может присоединять ограниченное число других атомов. Так получается потому, что число электронов во внешних слоях атомов ограничено, и часть из них связана друг с другом; пары электронов находятся в одном и том же квантовом состоянии и имеют противоположные ориентации спинов. Такие спаренные электроны не образуют химических связей. Последние возникают только благодаря наличию во внешней оболочке неспаренных электронов. Каждый атом может образовывать с другими атомами столько ковалентных связей, сколько электронов со свободной ориентацией спина содержится в верхней его оболочке. Отсюда следует, например, одновалентность щелочных атомов и инертность атомов восьмой группы с полностью заполненной наружной оболочкой.

Заполненные слои и оболочки всегда отталкиваются. Это утверждение имеет большое значение для понимания свойств ионной связи. После перехода электрона от одного атома к другому образуются два иона, которые притягиваются друг к другу за счет действия кулоновской силы. Но для того чтобы вся система находилась в равновесии, на малых расстояниях притяжение должно смениться отталкиванием. Так происходит, если атомы сблизятся настолько, что возникает взаимодействие между внутренними замкнутыми оболочками.

Квантовая механика оправдывает принятое в химии изображение молекул как совокупности атомов, соединенных локализованными в пространстве валентными связями. Локализация связей происходит вследствие уплотнения электронного облака по определенным

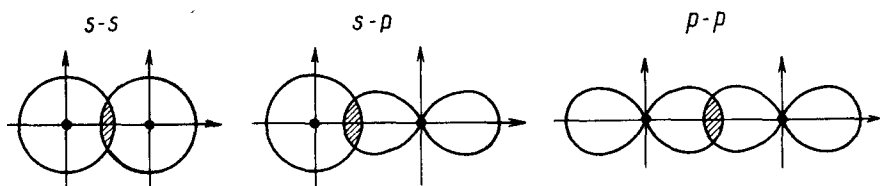


Рис 19.4 Перекрывание электронных облаков при образовании химической связи направлениями в интервалах между атомами. Что касается значения самой валентности, то оно зависит от условий образования молекулы. Так, углерод двух- и четырехвалентен. Его электронная конфигурация в основном состоянии $(2s)^2 (2p)^2$. Электроны в состоянии $2s$ спарены, p -электроны свободны. Поэтому углерод способен образовать две связи с другими атомами. Однако часто при образовании молекулы энергетически выгодно возбуждение углерода до (близкого к основному) состояния $(2s)^1 (2p)^3$. Тогда углеродный атом способен к образованию уже четырех связей.

Электронное облако для электронов, находящихся в p -состояниях, вытянуто вдоль одной из осей. Это фактически и обуславливает направленные в пространстве ковалентные связи, так как подсоединение других атомов к данному идет по направлениям наибольшего перекрывания волновых функций в валентной паре из «своего» и «чужого» электронов. Однако на деле вопрос о геометрической структуре молекулы оказывается более сложным, так как для расчета связей и углов между связями нужно знать конфигурацию электронных облаков взаимодействующих атомов в целом с учетом всех электронов, участвующих в образовании молекулы (рис. 19.4 и 19.5).

Между некоторыми атомами связь осуществляется не одной, а двумя или тремя парами электронов. Это двойные или тройные валентные связи (рис. 19.6).

Изложенные сведения о химических связях не претендуют на полноту и строгость. Они имеют приближенный качественный характер и не охватывают все многообразие химических явлений и методов изучения молекул. Тем не менее эти представления получили широкое распространение вследствие своей простоты и наглядности.

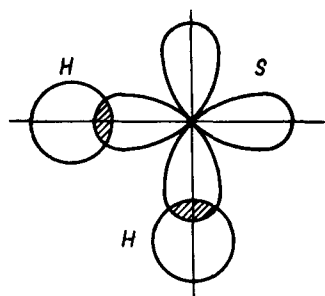


Рис. 19.5. Форма электронных облаков в молекуле H_2S (видна направленность связей).

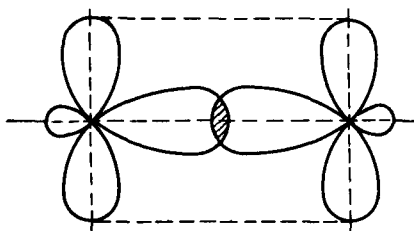


Рис. 19.6. Двойная химическая связь между атомами.

19.4. Силы Ван-дер-Ваальса. Напомним, что химические силы, благодаря которым возникает ковалентная связь между атомами, обусловлены обменными эффектами при движении электронов. Для их появления необходимо перекрывание волновых функций, что возможно только в небольшой области пространства. Поэтому химические силы очень быстро (экспоненциально) убывают при раздвижении атомов.

Опыт показывает, что между нейтральными атомами и молекулами, находящимися друг от друга на таких расстояниях, при которых химические силы становятся уже пренебрежимо малыми, обнаруживаются силы иной природы. Эти силы получили название сил Ван-дер-Ваальса. (Они, в частности, обуславливают отклонение свойств реального газа от идеального.)

Экспериментальное и теоретическое изучение свойств газов привело к установлению формулы для потенциала сил Ван-дер-Ваальса:

$$U(R) = -\frac{A}{R^6}, \quad (19.11)$$

где константа A зависит от сорта взаимодействующих частиц; $U(R)$ — это энергия взаимодействия между двумя молекулами. Энергия взаимодействия всех молекул газа сводится к сумме энергий взаимодействия всех возможных пар этих частиц. Рассматриваемые силы универсальны: формула (19.11) справедлива для любых атомов и молекул.

Силы Ван-дер-Ваальса обеспечивают взаимодействие атомов инертных газов, их переход в жидкое и твердое состояние. Они ответственны за физическую адсорбцию молекул на поверхности твердых тел и ряд других явлений. Так, например, благодаря силам Ван-дер-Ваальса получается сцепление двух макроскопических кусков вещества при их сближении на малые расстояния при гладких контактирующих поверхностях (опыты со свинцовыми цилиндрами, прилипание стеклянной пластинки к поверхности воды и т. д.).

Для изучения природы сил Ван-дер-Ваальса рассмотрим взаимодействие двух атомов водорода (обобщение результатов на многоэлектронные атомы и молекулы не представляет больших затруднений). В адиабатическом приближении оператор Гамильтона данной системы можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_b(r_1) + \hat{H}_c(r_2) + \hat{V}(r_1, r_2, R),$$

где \vec{r}_1 и \vec{r}_2 — операторы радиус-векторов электронов относительно центров соответствующих атомов (см. рис. 19.1); R — оператор расстояния между ядрами; \hat{H}_b и \hat{H}_c — операторы Гамильтона для отдельных атомов. Величина R предполагается настолько большой, что каждый из электронов считается локализованным в одном из атомов.

При $r_1 \ll R$ и $r_2 \ll R$ оператор взаимодействия между атомами запишем, опираясь на формулу для энергии взаимодействия двух

классических систем электрических зарядов в дипольном приближении (см. ч. III, § 6, п. 7):

$$\widehat{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = \frac{\kappa e^2}{R^3} \left(\vec{r}_1 \vec{r}_2 - \frac{3(\vec{r}_1 \vec{R})(\vec{r}_2 \vec{R})}{R^2} \right) = \frac{\kappa e^2}{R^3} \widehat{w}(\vec{r}_1 \vec{r}_2). \quad (19.12)$$

(При переходе к многоэлектронным системам нужно заменить в формуле (19.12) \vec{r}_1 на $\sum_i \vec{r}_i$ и \vec{r}_2 на $\sum_k \vec{r}_k$.)

Если направить ось Oz по вектору \vec{R} и произвести вычисления в (19.12), то получим

$$\widehat{V} = \frac{\kappa e^2 \widehat{w}}{R^3}, \quad \widehat{w} = (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2).$$

Для расчета энергии взаимодействия применим теорию возмущений. Невозмущенная система — это два изолированных атома с оператором Гамильтона:

$$\widehat{H}_0 = \widehat{H}_b(\vec{r}_1) + \widehat{H}_c(\vec{r}_2).$$

Волновая функция нулевого приближения представляет собой произведение

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{m_b}(\vec{r}_1) \psi_{m_c}(\vec{r}_2),$$

где через m_b и m_c обозначены совокупности главного и орбитального квантовых чисел, определяющие состояние электронов в атомах b и c в нулевом приближении.

Так как атомы находятся далеко друг от друга, то переходы электронов из атома в атом не осуществляются. Поэтому не нужно вводить симметричные и антисимметричные функции состояния. Обменное взаимодействие отсутствует.

Естественно рассчитывать силы Ван-дер-Ваальса для основного состояния системы — $1s, 1s$. Энергия состояния в нулевом приближении равна сумме энергий изолированных атомов, а это значит, что поправка к энергии, даваемая теорией возмущений, равна энергии связи системы, т. е. энергии, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса.

В первом приближении

$$\Delta E_{1s1s}^{(1)} = \frac{\kappa e^2}{R^3} \int \psi_{1s}^2(\vec{r}_1) \psi_{1s}^2(\vec{r}_2) \widehat{w} dV_1 dV_2.$$

Для $1s$ -состояния интегралы типа

$$\int x \psi_{1s}^2 dV, \quad \int y \psi_{1s}^2 dV, \quad \int z \psi_{1s}^2 dV$$

равны нулю вследствие сферической симметрии электронного облака. Об этом говорят как об отсутствии дипольного момента в основном состоянии. Отсюда следует $\Delta E_{1s1s}^{(1)} = 0$.

Во втором приближении (см. § 16)

$$\Delta E_{(1s) 1s}^{(2)} = \frac{\kappa^2 e^4}{R^6} \sum_{m_b, m_c} \frac{|\hat{w}_{m_b m_c; 1s 1s}|^2}{E_{1s 1s}^{(0)} - E_{m_b m_c}^{(0)}} = -\frac{A}{R^6}, \quad (19.13)$$

где сумма берется по всем возбужденным состояниям атомов. Так как поправка вычисляется к основному уровню, то она отрицательна; поэтому энергия взаимодействия отрицательна, что соответствует притяжению.

Итак, энергия связи определена как функция параметра R -расстояния между ядрами. Она играет роль потенциальной энергии для силы Ван-дер-Ваальса, действующей между атомами, и совпадает с видом, указанным в формуле (19.11).

Сила, действующая на ядра, находится как градиент потенциальной энергии. Она обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между атомами. Силы Ван-дер-Ваальса имеют, как показали наши рассуждения, специфически квантовый характер.

Более сложным оказывается взаимодействие молекул, обладающих некоторым, отличным от нуля дипольным моментом. Помимо описанного выше *дисперсионного* взаимодействия между полярными молекулами возможно еще *ориентационное* и *индукционное* взаимодействия, также дающие свой вклад в энергию (19.11).

Пример 19.1. Расчет колебательных и вращательных уровней молекулы водорода.

Допустим, что молекула водорода находится в основном электронном состоянии. Движение ядер изучается путем решения уравнения Шредингера. В данном случае оно имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_{R_1} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_{R_2} + U(R) \varphi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) \right) = E_\varphi(\vec{R}_1, \vec{R}_2),$$

где $U(R)$ — энергия электронной подсистемы. Поскольку она зависит только от расстояния между ядрами, потенциальное силовое поле является центральным.

Движение системы из двух частиц может быть сведено к поступательному движению их центра масс и относительному движению вокруг центра масс. Относительное движение, которое только нас и интересует, в некотором приближении раскладывается на вращательное и колебательное движение ядер.

Как было показано ранее (см. § 14), задача двух частиц сводится к одночастичной, причем масса принимается равной приведенной массе системы:

$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$. Поэтому нужно решить уравнение

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R + U(R) - E \right) \psi(\vec{R}) = 0,$$

где $\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1$. Заранее известно, что $\psi(\vec{R}) = \frac{f(R)}{R} Y_{lm}(\Theta, \varphi)$, Y_{lm} — сферическая функция индексов l и m . Множитель $f(R)$ находится из решения радиального волнового уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} - E \right] f(R) = 0. \quad (19.14)$$

Пусть R_0 — точка минимума потенциала $U(R)$. При малых отклонениях от положения равновесия:

$$U(R) \approx U(R_0) + \frac{k}{2}(R - R_0)^2,$$

где k — постоянная величина.

Так как приведенная масса μ достаточно велика, то центробежный член в уравнении (19.14) мал. Поэтому допустимо полагать, что

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2},$$

если движение частицы происходит вблизи точки R_0 . С учетом сделанных замечаний уравнение (19.14) упрощается:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 - E^l \right] f(R) = 0, \quad (19.15)$$

где

$$E^l = E - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2} - U(R_0).$$

Уравнение (19.15) описывает гармонический осциллятор, энергия которого принимает значения:

$$E^l = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

В итоге для энергии молекулы получаем приближенное выражение

$$E = U(R_0) + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R_0^2}.$$

Отдельные слагаемые определяют электронную колебательную и вращательную составляющие полной энергии (рис. 19.7).

§ 20. АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

20.1. Магнитный момент атома. Магнитный момент атома складывается из орбитального и спинового магнитных моментов. Оператор этой величины записывается как векторная сумма операторов:

$$\widehat{M} = \widehat{M}_L + \widehat{M}_S.$$

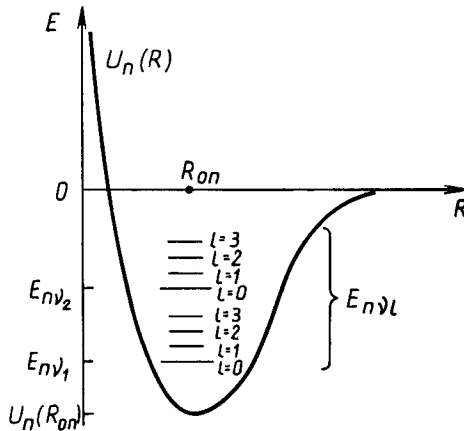


Рис 19 7