

Решение. Для оценки можно предположить, что два K -электрона атома лития экранируют поле ядра, как бы уменьшая зарядовое число до $Z = 3 - 2 = 1$. При таком рассмотрении сформулированная задача сводится к определению работы ионизации водородоподобного атома при удалении электрона из L -слоя. Она равна

$$13,539/n^2 = 13,539/4 = 3,38 \text{ эВ.}$$

Экспериментальное значение равно 5,37 эВ (см. табл. 4).

Зная энергию однократной ионизации атома лития из основного состояния (см. предыдущую задачу), а также энергию полной ионизации гелиеподобного иона Li^+ (см. табл. 5), найти энергию ионизации нейтрального лития в основном состоянии при удалении из него двух электронов.

Ответ. 81,56 эВ.

§ 50. Химическая связь. Молекула водорода

1. Первоначально химия была вынуждена ввести предположение о существовании особых «химических сил», чтобы объяснить образование молекул из атомов, а также химические реакции между атомами или молекулами. На самом деле таких сил не существует — они сводятся к обычным электрическим (кулоновым) силам взаимодействия между заряженными частицами, т. е. электронами и ядрами, из которых состоят атомы. Но такое сведение возможно только на основе квантовой механики.

Различают два рода химических связей: *ионную* (гетерополярную) и *ковалентную* (гомеополярную). Ионная связь реализуется в тех случаях, когда молекулу можно представить как образование, состоящее из двух ионов: положительного и отрицательного (например, молекула NaCl состоит из ионов Na^+ и Cl^-). Если же это сделать невозможно, то связь называется гомеополярной.

Теория гетерополярной связи (носящая, впрочем, полуэмпирический характер) разрабатывалась, и не без успеха, еще до создания квантовой механики. Гомеополярная же связь не поддается классическому объяснению. Причина этого состоит в том, что силы, приводящие к такой связи, являются обменными, а потому требуют принципиально квантового рассмотрения. Уясним этот вопрос на примере простейшей гомеополярной молекулы — молекулы водорода. Впервые это было сделано в 1927 г. Гайтлером (1904—1981) и Ф. Лондоном (1900—1954), решившими задачу о молекуле водорода по методу теории возмущений. Впоследствии та же задача рассматривалась математически более совершенными методами, дающими значительно лучшую точность. Но прием Гайтлера и Лондона проще всего приводит к цели. Мы ограничимся принципиальным рассмотрением работы Гайтлера и Лондона, опуская фактическое проведение расчетов, так как нашей задачей является только уяснение физической природы гомеополярной связи, а не теоретический расчет численных значений величин, характеризующих ее.

2. В квантовой механике задача о молекуле водорода сводится к решению уравнения Шредингера для стационарных состояний

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (50.1)$$

где через $\mathbf{r}_1(x_1, y_1, z_1)$ и $\mathbf{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ обозначены координаты первого и второго электронов. Гамильтониан системы представляется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}, \quad (50.2)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{1A}}, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{2B}}, \\ \hat{V} \equiv V &= -\frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R}. \end{aligned} \quad (50.3)$$

Гамильтониан \hat{H}_1 , помимо оператора кинетической энергии электрона 1, содержит в качестве второго слагаемого потенциальную энергию того же электрона в кулоновом поле ядра A . Аналогичный смысл имеет гамильтониан \hat{H}_2 . Что касается гамильтониана \hat{V} , то он описывает четыре взаимодействия: электрона 1 с ядром B , электрона 2 с ядром A , электронов между собой и ядер также между собой. Здесь r_{1A} , r_{1B} , r_{2A} , r_{2B} — расстояния электронов 1 и 2 до ядер A и B соответственно, r_{12} — расстояние между электронами, R — расстояние между ядрами A и B . Тяжелые ядра A и B могут считаться неподвижными (такое приближение называется *адиабатическим*). Поэтому ψ рассматривается как функция координат только электронов, а не атомных ядер. Расстояние R между ядрами, существенное как раз в проблеме гомеополярной связи, в волновую функцию ψ входит как параметр.

Разумеется, полная волновая функция зависит не только от пространственных координат электронов, но и от их спинов. Такая полная функция, конечно, должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов в пространстве, характеризуемом декартовыми и спиновыми координатами. Однако можно ограничиться только *пространственными волновыми функциями*, а влияние спинов учесть, расследив задачу на две: 1) в одной *спиновая функция антисимметрична*, тогда пространственная функция, как было выяснено в предыдущем параграфе, должна быть симметричной; 2) в другой *спиновая функция симметрична*, тогда пространственная антисимметрична. В первом случае суммарный спин двух электронов равен нулю, и следовательно, возможно только одно (*синглетное по спину*) состояние с симметричной пространственной функцией. Во втором случае суммарный спин двух электронов равен 1 и может ориентироваться в пространстве тремя различными способами (*триплетное по спину* состояние).

3. Конечно, сформулированная задача не допускает аналитического решения. Необходимо использовать приближенные методы. Чтобы понять, как это можно сделать в рамках теории возмущений, допустим, что оба атома водорода разведены один от другого достаточно далеко. Тогда атомы можно считать независимыми и каждый из них характеризовать своей волновой функцией. А так как речь идет о химической связи невозбужденных атомов, следует принять, что оба атома находятся в основном состоянии. При достаточном разведении волновые функции электронов 1 и 2 почти не перекрываются, так что можно считать, что электрон 1 принадлежит «своему ядру» A , а «чужое ядро» B на его состояние влияет мало. Аналогично, можно считать, что электрон 2 принадлежит «своему ядру» B . Именно по этой причине мы выделили выше из полного гамильтонiana \hat{H} рассматриваемой системы слагаемые \hat{H}_1 и \hat{H}_2 , представляющие собой гамильтонианы отдельных атомов. Их мы будем рассматривать как *главные части* гамильтониана и только их учетом в нулевом приближении. Слагаемое же V представляет собой гамильтониан *взаимодействия атомов*. Его мы будем рассматривать как *малое возмущение*, учитываемое в первом и высших приближениях. Это мотивируется не только удаленностью атомов друг от друга, но также и тем, что в выражении (50.3) для V первые два слагаемых частично компенсируются остальными двумя, поскольку последние входят в гамильтониан с противоположными знаками.

В синглетном состоянии, когда спиновая функция антисимметрична, в нулевом приближении получается симметричная пространственная волновая функция с разделяющимися переменными:

$$\psi_s = C_s [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)], \quad (50.4)$$

где C_s — постоянная нормировки. Через ψ_A обозначена волновая функция электрона, когда он принадлежит ядру A , а через ψ_B — когда ядру B . Функции ψ_A и ψ_B считаются различными, хотя аналитически они и представляются одинаковыми выражениями. Это различие обусловлено тем, что они являются функциями различных переменных: в одном случае координаты отчитываются от ядра A , в другом — от ядра B . В триплетном состоянии, когда спиновая функция симметрична, получается антисимметричная пространственная волновая функция

$$\psi_a = C_a [\psi_A(1) \psi_B(2) - \psi_A(2) \psi_B(1)], \quad (50.5)$$

где C_a — другая постоянная нормировки.

Постоянные C_s и C_a легко вычислить, хотя для наших целей существенно только то, что они различны. Определим для примера постоянную C_s . При этом мы будем считать, что сами функции ψ_A и ψ_B нормированы. Нормировка функции (50.4)

означает, что $\int \psi_s^* \psi_s d\tau = 1$ или

$$\begin{aligned} |C_s|^2 \int [\psi_A^*(1) \psi_B^*(2) + \psi_A^*(2) \psi_B^*(1)] [\psi_A(1) \psi_B(2) + \\ + \psi_A(2) \psi_B(1)] d\tau_1 d\tau_2 = |C_s|^2 \int \psi_A^*(1) \psi_A(1) d\tau_1 \int \psi_B^*(2) \psi_B(2) d\tau_2 + \\ + |C_s|^2 \int \psi_A^*(2) \psi_A(2) d\tau_2 \int \psi_B^*(1) \psi_B(1) d\tau_1 + \\ + |C_s|^2 \int \psi_A^*(2) \psi_A(1) \psi_B^*(1) \psi_B(2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ + |C_s|^2 \int \psi_A^*(1) \psi_A(2) \psi_B^*(2) \psi_B(1) d\tau_1 d\tau_2 = 1, \end{aligned}$$

где $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$, $d\tau_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, $d\tau_2 = dx_2 dy_2 dz_2$. Первые два интеграла в правой части равны единице в силу нормировки волновых функций ψ_A и ψ_B , последние два интеграла равны между собой в силу тождественности электронов. Обозначим один из этих интегралов, например первый, через S , т. е. введем обозначение

$$S = \int \psi_A^*(2) \psi_A(1) \psi_B^*(1) \psi_B(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (50.6)$$

Тогда

$$|C_s|^2 (2 + 2S) = 1,$$

откуда

$$C_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1+S}}, \quad (50.7)$$

если опустить несущественный фазовый множитель в выражении для C_s . Аналогично

$$C_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1-S}}. \quad (50.8)$$

Конечно, волновые функции ψ_s и ψ_a представляются выражениями (50.4) и (50.5) только в нулевом приближении (нуль в индексе для простоты опущен). Однако характер симметрии пространственных волновых функций сохраняется в любом приближении.

4. Знания волновых функций нулевого приближения достаточно для нахождения энергии в первом приближении. В синглетном состоянии (т. е. состоянии с симметричной пространственной волновой функцией)

$$\mathcal{E}_s = \int \psi_s^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V) \psi_s d\tau, \quad (50.9)$$

а в триплетном состоянии (т. е. состоянии с антисимметричной пространственной волновой функцией)

$$\mathcal{E}_a = \int \psi_a^* (\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + V) \psi_a d\tau. \quad (50.10)$$

Так как ψ_s , рассматриваемая как функция координат r_1 , является собственной функцией оператора H_1 , то $H_1\psi_s = \mathcal{E}_1\psi_s$. Аналогично $H_2\psi_s = \mathcal{E}_2\psi_s$, где \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 — энергии рассматриваемых изолированных атомов. А так как эти атомы тождественны и находятся в основном состоянии, то $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2 \equiv \mathcal{E}_0$, где \mathcal{E}_0 — энергия атома в основном состоянии. В точности то же самое имеет место и в случае функции ψ_a . Если учесть еще, что функции ψ_s и ψ_a нормированы, то ясно, что в обоих предыдущих выражениях гамильтониан ($H_1 + H_2$) приводит к появлению слагаемого $2\mathcal{E}_0$. Далее, как видно из (50.3), величина V содержит член e^2/R , зависящий только от расстояния между ядрами, но не зависящий от координат электронов. Этот член в излагающей теории играет роль параметра и добавляет к энергиям \mathcal{E}_s и \mathcal{E}_a величину e^2/R . Таким образом,

$$\mathcal{E}_s = 2\mathcal{E}_0 + \Delta\mathcal{E}_s, \quad \mathcal{E}_a = 2\mathcal{E}_0 + \Delta\mathcal{E}_a, \quad (50.11)$$

где

$$\Delta\mathcal{E}_s = \int \psi_s^* V \psi_s d\tau, \quad \Delta\mathcal{E}_a = \int \psi_a^* V \psi_a d\tau. \quad (50.12)$$

Подставляя в формулы (50.12) выражения (50.4) и (50.5) для ψ_s и ψ_a и учитывая тождественность электронов, получим

$$\Delta\mathcal{E}_s = \frac{K + S}{1 + S}, \quad \Delta\mathcal{E}_a = \frac{K - S}{1 - S}, \quad (50.13)$$

где введено обозначение

$$K = \int V \psi_A^*(1) \psi_A(1) \psi_B^*(2) \psi_B(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (50.14)$$

Величины $\Delta\mathcal{E}_s$ и $\Delta\mathcal{E}_a$ в первом приближении и представляют поправки к энергии электронов $2\mathcal{E}_0$, которые возникают из-за кулоновского взаимодействия атомов. В энергию этого взаимодействия ядра вносят член e^2/R . Кулоновское взаимодействие между электронами атомов носит двойственный характер. Оно выражается в одном случае через интеграл (50.14), в другом — через интеграл (50.6). В первом случае электрон 1 все время находится в одном и том же состоянии ψ_A , а электрон 2 — в одном и том же состоянии ψ_B . В этом случае взаимодействие носит чисто классический характер, если только отвлечься от «размазывания» зарядов электронов в пространстве. Во втором случае каждый электрон находится одновременно и в состоянии ψ_A , и в состоянии ψ_B . Такое взаимодействие, как и в случае атома гелия, есть чисто квантовый эффект, не имеющий классического аналога. Оно называется *обменным взаимодействием* и возникает из-за тождественности электронов. В вычислениях тождественность проявляется в использовании симметричных и антисимметричных пространственных волновых функций.

5. Интегралы K и S , а с ними и энергии $\Delta\mathcal{E}_s$ и $\Delta\mathcal{E}_a$ являются функциями расстояния R между ядрами. На рис. 91 изображена

зависимость этих энергий от расстояния R . По горизонтальной оси отложено отношение R/a , где a — боровский радиус. Из рисунка видно, что при сближении атомов в синглетном спиновом состоянии (спины антипараллельны) энергия взаимодействия сначала убывает, а затем быстро возрастает. Минимум достигается при расстоянии R , обозначаемом далее через R_0 . В триплетном спиновом состоянии (спины параллельны) минимума не получается.

Из рис. 91 видно, что *равновесное положение атомов существует только в синглетном спиновом состоянии*, а именно при $R = R_0$, когда энергия взаимодействия $\Delta\mathcal{E}_s$ обращается в минимум. *Только в синглетном состоянии и возможно образование молекулы*, причем R_0 имеет смысл равновесного расстояния между атомами в молекуле. *В триплетном состоянии молекула образоваться не может*. Гайтлер и Лондон в первом приближении теории возмущений нашли $R_0 = 1,51a \approx 0,080$ нм. Экспериментальное значение $R_0 = 0,07395$ нм. Лучшего согласия между теорией и опытом и не следовало ожидать, так как теория возмущений в первом приближении может считаться обоснованной только при $R \gg R_0$. Однако уже в первом приближении она приводит к качественно правильной картине взаимодействия атомов водорода в синглетном и триплетном состояниях. Более точные вариационные методы расчета привели в случае молекулы водорода к практическому полному количественному согласию теории с опытом.

6. Различное поведение атомов в синглетном и триплетном состояниях легко понять на основе простых качественных соображений. В триплетном состоянии пространственная волновая функция (50.5) антисимметрична, а потому она имеет узел в плоскости симметрии, проходящей посередине между ядрами A и B перпендикулярно к соединяющей эти ядра прямой, так как в этой плоскости в силу тождественности электронов $\psi_A(1) = \psi_A(2)$, $\psi_B(1) = \psi_B(2)$. По той же причине в синглетном состоянии пространственная волновая функция (50.4) в той же плоскости симметрии обращается в максимум. Поэтому в синглетном состоянии плотность вероятности нахождения электронов вблизи плоскости симметрии велика, тогда как в триплетном состоянии она близка к нулю. Таким образом, в синглетном состоянии при $R > R_0$ кулоновское отталкивание ядер компенсируется противоположно направленным действием электронов,

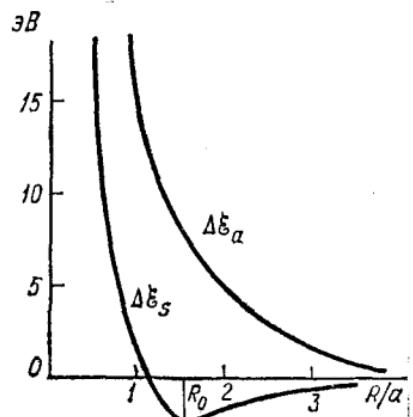


Рис. 91

так что при $R = R_0$ результирующая сила взаимодействия атомов меняет знак, т. е. отталкивание сменяется притяжением. Отрицательный заряд электронов, возникающий между ядрами A и B , и стягивает их, образуя связанное состояние. В триплетном же состоянии из-за малой вероятности нахождения электронов посередине между ядрами компенсирующее действие электронов недостаточно, чтобы получилось притяжение между атомами.

На малых расстояниях между ядрами атомы всегда отталкиваются независимо от того, находятся ли они в синглетном или триплетном состояниях. Силы отталкивания особенно велики, когда расстояние между ядрами становится меньше боровского радиуса a , так как в этом случае в средней точке между атомами, где волновые функции ψ_A и ψ_B совпадают, эти функции ничтожно малы. (Согласно полуклассической теории Бора, электрон вообще не может приблизиться к ядру на расстояние меньше a .) На малых расстояниях силы, с которыми отталкиваются атомы, обусловлены не столько кулоновским отталкиванием протонов, сколько отталкиванием электронов. Кулоновское отталкивание ядер меняется по степенному закону — обратно пропорционально квадрату расстояния между ядрами, тогда как кулоновское отталкивание электронов, как показывает расчет, приводит к более быстрому экспоненциальному возрастанию сил отталкивания с уменьшением расстояния между ядрами.

На расстояниях $R \gg a$, как также показывает расчет, силы притяжения (в синглетном состоянии) и отталкивания (в триплетном состоянии) экспоненциально убывают с расстоянием.

Как видно из формул (50.13), количественное различие во взаимодействии атомов в синглетном и триплетном состояниях обусловлено обменным интегралом (50.6), зависящим от расстояния R как от параметра. «Химические силы» могут проявиться только при таких R , когда подынтегральное выражение в обменном интеграле (50.6) заметно отлично от нуля, т. е. в области «перекрытия» электронных волновых функций $\psi_A(1)$ и $\psi_B(1)$ [или, что то же, $\psi_A(2)$ и $\psi_B(2)$] обоих атомов.

7. Хотя возможность образования нейтральной молекулы из атомов водорода в синглетном состоянии и обусловлена спином электрона, но само по себе силовое (магнитное) взаимодействие между спинами электронов при этом не играет никакой роли. Оно слишком слабо по сравнению с обменным взаимодействием. Влияние спина проявляется только в ограничении, накладываемом на полную электронную волновую функцию системы из двух атомов водорода, которое требует, чтобы она была антисимметрична относительно перестановки электронов.

Связанное состояние из двух ядер водорода (протонов) может образоваться и при наличии только одного электрона, когда ни о каком обменном взаимодействии между электронами говор-

рить не приходится. Таким состоянием является ионизованная молекула водорода H_2^+ . Связь осуществляется единственным электроном, в равной мере принадлежащим обоим ядрам. Возможность возникновения сил притяжения между ядрами можно пояснить на классической модели. Пусть отрицательный электрон находится посередине между положительными ядрами (рис. 92). Ядра отталкиваются одно от другого с силой $F_{++} = -e^2/R$, тогда как электрон и ядро притягиваются с большей силой $F_{+-} = 4e^2/R$. Этот классический пример показывает только, почему могут появиться силы притяжения. Но классическая физика, конечно, ничего не может сказать, возможно ли устойчивое связанное состояние из рассматриваемых трех частиц. На этот вопрос положительный ответ дает только квантовая механика. Задача сводится к решению уравнения Шредингера для одного электрона в электрическом поле двух (неподвижных) положительно заряженных ядер. На этом вопросе мы останавливаться не можем.

8. Большой интерес представляет случай, когда химическая связь протонов осуществляется не электронами, а отрицательными мюонами. Тогда образуется *мюонная молекула*, состоящая из двух протонов и двух отрицательных мюонов. Один из протонов или оба вместе можно заменить дейтроном или тритоном, поскольку заряд этих частиц такой же, как у протона. Мюон — нестабильная частица, заряд которой равен заряду электрона. Он распадается на электрон и два нейтрино в среднем за время жизни $2 \cdot 10^{-6}$ с. В течение примерно такого же времени могут существовать и мюонные молекулы. Так как масса мюона в 207 раз больше массы электрона, то в такое же число раз меньше, чем у водорода, и среднее расстояние между ядрами мюонной молекулы, т. е. в мюонной молекуле оно составляет $0,07395 : 207 = 3,57 \cdot 10^{-4}$ нм = $3,57 \cdot 10^{-11}$ см. Если ядрами служат протон и дейтрон, то на таком расстоянии между ними может произойти ядерная реакция с образованием ядра ${}^3\text{He}$ и выделением энергии $\approx 5,4$ МэВ. Следовательно, мюоны могут играть роль катализаторов в указанной ядерной реакции. Аналогичную роль они могут играть и в реакциях дейтерия с дейтерием или с тритием.

9. Построение удовлетворительной количественной теории гомополярной химической связи сложных молекул, из-за большого количества электронов в них, встречает очень большие математические трудности. Такая теория еще не создана. Поэтому для объяснения качественных особенностей химической

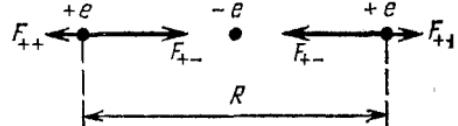


Рис. 92

связи таких молекул в химии пользуются модельными представлениями, основанными на распространении теории молекулы водорода на случай сложных молекул. На этом вопросе мы останавливаться не будем.

— § 51. Параводород и ортовородород

1. Протоны, как и электроны, обладают спином $1/2$ (в единицах \hbar). Поэтому полная волновая функция системы, состоящей из этих частиц, должна быть антисимметрична относительно перестановки двух протонов. Спиновый магнитный момент протона примерно в 657,5 раза меньше, чем у электрона. Поэтому еще с большим основанием, чем для электронов, можно сказать, что в молекуле водорода полная протонная волновая функция может быть представлена в виде произведения пространственной волновой функции на спиновую. Такие же рассуждения, какие были проведены для двух электронов, показывают, что в молекуле водорода могут реализоваться только следующие два состояния:

1) Состояние, в котором спиновая волновая функция протонов антисимметрична, а следовательно, пространственная функция симметрична. В этом случае водород называется *параводородом*. Образно можно сказать, что в молекуле параводорода спины протонов антипараллельны.

2) Состояние, в котором спиновая волновая функция протонов симметрична, а следовательно, пространственная антисимметрична. На образном языке это означает, что в этом случае спины протонов параллельны. Такой водород называется *ортовородородом*.

Так как в молекуле водорода электронные спины всегда взаимно компенсируются, то ее спин I обусловлен только спинами ядер. Для молекулы параводорода $I = 0$, для молекулы ортовородора $I = 1$.

В качестве координат, характеризующих пространственную волновую функцию двух протонов, удобно взять декартовы координаты центра масс молекулы, расстояние между ядрами (протонами) и два угла (угловые координаты), определяющие направление соединяющей их прямой. Координаты центра масс не меняются при перестановке протонов, от них можно отвлечься. Расстояние между ядрами также не меняется при их перестановке. Оно меняется из-за колебаний ядер относительно друг друга вдоль соединяющей их прямой. Энергия, потребная для возбуждения таких колебаний, довольно велика (в температурной шкале ей соответствуют тысячи кельвинов). Мы будем предполагать, что относительные колебания ядер не возбуждены (нулевые колебания, конечно, остаются). Меняются только угловые координаты, т. е. возбуждены вращения молекулы. Пе-