

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА.

Я. И. Френкель, Ленинград.

1. ПРИРОДА МЕЖДУАТОМНЫХ СИЛ.

Еще Берцелиус высказал мысль о том, что силы химического сродства сводятся к электрическому притяжению между противоположно заряженными атомами. В настоящее время, когда мы знаем, что атомы состоят из положительных ядер и электронов, электрическая природа не только химических сил, но всякого рода сил сцепления как между атомами, так и между молекулами („ван дер Ваальсовы силы“) не может вызывать никаких сомнений. При этом легко себе представить возникновение силы притяжения не только между двумя противоположно-заряженными атомами (ионами), но и между двумя нейтральными атомами (или молекулами). Каждый из них действует противоположным образом на противоположно заряженные частицы, образуя друг друга. Так как притягиваемые частицы при этом приближаются, а отталкиваемые удаляются, то силы притяжения получают в среднем перевес над силами отталкивания. Этот перевес и представляет собой силу химического сродства между обоими атомами, поскольку последние соединяются друг с другом в молекулу, или же ван дер Ваальсову силу в случае, если подобное соединение не происходит.

Какова бы ни была сила притяжения или сродства между двумя атомами, при достаточно малом расстоянии между последними ее превосходит сила отталкивания, обуславливающая непроницаемость атомов друг для друга. Эта сила отталкивания, возрастающая с уменьшением рас-

стояния гораздо быстрее чем сила притяжения, обычно характеризуется чисто геометрическим образом при помощи определенных „размеров“, приписываемых атому. Сила отталкивания непосредственно связана с движением электронов. Эта связь „твердости“ атомов с внутренним движением может быть иллюстрирована твердостью, приобретаемой струей жидкости, бьющей под большим давлением, или, еще лучше, взаимной непроницаемостью вихревых колец в жидкости или газе. Именно таким образом объясняя твердость атомов лорд Кельвин в своей когда-то весьма популярной вихревой теории атомов. Ныне мы должны лишь заменить „эфирные вихри“ Кельвина „электронными вихрями“, образованными умопомрачительно быстрым обращением электронов вокруг положительных ядер.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ.

Изложенные соображения о протекании сил между атомного притяжения и отталкивания имеют чисто качественный характер. Для того чтобы облечь их в количественную форму, нужно уметь вычислить взаимную энергию двух атомов, т. е. дополнительную энергию U' , зависящую от их взаимодействия.

В классической механике этот вопрос приближенно решается следующим образом. Составляется выражение взаимной потенциальной энергии U частиц, образующих атом A по отношению к частицам, образующим атом B в функции их взаимных расстояний. Далее это выражение усредняется во времени, в предположении, что движение частиц остается таким же как и при отсутствии взаимодействия („невозмущенным“), и что относительное положение систем A и B в целом — т. е. расстояние между центрами их R , наклон электронных орбит к прямой AB и т. д. — остается неизменным.

Полученное среднее значение $U = U'$ представляет собой искомую энергию взаимодействия в первом приближении.

При более точном расчете необходимо принять во внимание искажение („возмущение“), вызываемое взаимодей-

ствием и сводящиеся обычно к „поляризации“ обоих атомов, т. е. некоторому смещению электронных орбит по отношению к ядрам. Однако соответствующей дополнительной энергией W'' можно в большинстве случаев пренебречь по сравнению с „первичной“ энергией взаимодействия W' и характеризовать это взаимодействие зависимостью W' от расстояния между обоими атомами R .

Сила взаимодействия определяется формулой

$$F = - \frac{dW'}{dR}, \quad (1)$$

представляя собой отталкивание при $F > 0$ и притяжение при $F < 0$. Если энергия W' имеет (отрицательный) минимум при некотором значении $R = R_0$, то атомы могут образовать молекулу AB , покоясь на расстоянии R_0 друг от друга. Это состояние молекулы можно рассматривать как н о р м а л ь н о е; наряду с ним, однако, возможен ряд других состояний, при которых оба атома колеблются по отношению друг к другу или вращаются около общего центра тяжести. В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением одного лишь нормального состояния, так как переход от него к остальным не представляет существенных затруднений.

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОЛНОВОЙ МЕХАНИКЕ.

„Старая“ теория квантов, т. е. теория Бора, не вносила никаких изменений в указанный расчет энергии W' , фиксируя лишь невозмущенные состояния обоих атомов, являющиеся исходными при их соединении в молекулу. Она меняла существенным образом расчет возмущения („взаимной поляризации“) и вычисление „поляризационной“ энергии W'' ; однако при малости W'' по сравнению с W' это обстоятельство не могло иметь существенного значения для теории межуатомных сил.

Новая теория квантов или волновая механика радикальным образом изменила наши представления о „поведении“ электронов в атомах и соответственно этому привела к совершенно новым результатам в вопросе о взаимодействии последних.

Мы не будем вдаваться здесь в изложение основ и методов волновой механики и рассмотрим их лишь постольку, поскольку они имеют значение для интересующего нас вопроса.

В противоположность классической механике, волновая механика не даст точного описания движения частиц, образующих атом A . Все положения последних допускаются ею как возможные, причем задача ее сводится к вычислению вероятности тех или иных — произвольно выбранных — положений, или, другими словами, вероятности той или иной конфигурации системы. Конфигурация эта задается элементами объема $dV_A^{(1)}, dV_A^{(2)}, \dots$, в которых находятся отдельные электроны, или элементом объема координатного пространства, образованного совокупностью координат всех этих электронов:

$$dV_A = dV_A^{(1)} \cdot dV_A^{(2)} \dots \quad (2)$$

Вероятность конфигурации, характеризуемой элементом объема dV_A , определяется произведением dV_A на квадрат абсолютного значения (модуля) некоторой функции ϕ_A , удовлетворяющей особому „волновому“ уравнению, открытому Шрёдингером и содержащему в качестве функции, характеризующей рассматриваемую систему, ее потенциальную энергию U_A .

Среднему по времени какой-либо величины f , зависящей от конфигурации A , соответствует в волновой механике выражение

$$f = \int f |\phi_A|^2 dV_A, \quad (3)$$

которое можно определить как „математическое ожидание“ этой величины (в смысле теории вероятности) или как „среднее статистическое“ значение f . Интеграл в (3) берется по всему координатному пространству, причем предполагается, что при $f=1$ он обращается в 1 (т. е. что вероятность любой конфигурации A равна 1).

Взаимодействие двух систем A и B определяется в волновой механике — поскольку дело касается первого приближения — в простейшем случае совершенно так же

как и в механике классической, т. е. средним значением взаимной потенциальной энергии U для обеих систем при отсутствии взаимодействия между ними. Та или иная конфигурация A представляет собой при этом „событие“, совершенно не зависящее от конфигурации системы B . Вероятность того, что система A находится в конфигурации dV_A , в то время как система B находится в конфигурации dV_B , равна, следовательно (по теореме о вероятности независимых событий), произведению вероятностей $|\psi_A|^2 dV_A$ и $|\psi_B|^2 dV_B$. Среднее значение потенциальной энергии U , равное в первом приближении энергии взаимодействия, определяется, таким образом, по формуле:

$$\bar{W} = \bar{U} = \int \int U |\psi_A \psi_B|^2 dV_A dV_B. \quad (4)$$

Необходимо однако отметить, что эта формула (так же, впрочем, как и соответствующая формула классической механики) является справедливой лишь в том простейшем случае, когда выполнено одно из следующих двух условий:

а) помимо состояния системы AB , характеризуемого функциями ψ_A, ψ_B (при отсутствии взаимодействия) или произведением этих функций $\psi'_A \cdot \psi'_B$, не существует никакого другого состояния $\psi'_A \psi'_B$ с той же самой суммарной энергией $W'_A + W'_B = W_A + W_B$;

б) при наличии подобных состояний имеют место равенства:

$$\int \int U (\psi_A \psi_B) (\psi'_A \psi'_B) dV_A dV_B = 0. \quad (5)$$

Заметим, что интеграл, стоящий в левой части, характеризует вероятность „самопроизвольного“ перехода системы AB из состояния $\psi_A \psi_B$ в состояние $\psi'_A \psi'_B$ (или обратно). Переходы такого рода могут происходить практически лишь при одинаковости энергии обоих состояний; в случае неодинаковости сумм $W'_A + W'_B$ и $W_A + W_B$ эти переходы если не принципиально, то практически исключаются, так что в этом случае условия (5) утрачивают значение.

Заметим далее, во избежание недоразумений, что состояние какой-либо системы определяется в волновой механике

не конфигурацией ее, но соответствующей „волновой функции“ или „амплитудой вероятности“ ψ . При одном и том же состоянии система может находиться в любых конфигурациях; и, наоборот, при разных состояниях ψ и ψ' в одной и той же конфигурации dV , причем вероятность последней равна в одном случае $|\psi|^2 dV$, а в другом — $|\psi'|^2 dV$.

4. Простейшие гетерополярные молекулы.

Изложенные в предыдущем параграфе результаты мы применим прежде всего к системе, состоящей из положительного и отрицательного иона водорода, т. е. из протона ($A = H^+$) и из гелиобразного иона $H^- (=B)$. Другими словами, мы попробуем трактовать молекулу водорода H_2 как молекулу гетерополярную, не смущаясь тем обстоятельством, что эта точка зрения не соответствует действительности. Результаты, которые мы при этом получим, могут быть легко применимы к типично гетерополярным молекулам.

Ион H^+ мы будем рассматривать как точечный заряд, возмущающий своим электрическим полем поведение обоих электронов в ионе H^- . Взаимная потенциальная энергия обоих полюсов равна

$$U = \frac{\varepsilon^2}{R} - \varepsilon^2 \left(\frac{1}{r'_1} + \frac{1}{r'_2} \right), \quad (6)$$

где R — расстояние между обоими ядрами („центрами“ H^+ и H^-), а r_1 и r_2 — расстояние H^+ от обоих электронов. Взаимодействие H^+ и H^- при данном значении R определяется согласно предыдущему в первом приближении статистическим средним значением U , т. е.

$$U = \frac{\varepsilon^2}{R} - 2\varepsilon^2 \overline{\frac{1}{r'_1}}, \quad (7)$$

где

$$\overline{\frac{1}{r'_1}} = \int \frac{1}{r'_1} |\psi|^2 dV \quad (dV = dV_1 dV_2) \quad (7a)$$

„среднее значение“ обратного расстояния одного из электронов

H^- от H^+ $\left(\overline{\frac{1}{r'_1}} = \overline{\frac{1}{r'_2}} \right)$, а ψ — волновая функция, характери-

зующая поведение этих электронов в рассматриваемом нормальном состоянии H^- . Мы предполагаем при этом, что оба электрона ведут себя в среднем совершенно одинаково (т. е. с точки зрения обычной механики движутся по одинаковым орбитам), и что состояние H^- , характеризуемое функцией ψ , является единственным обладающим данной (минимальной) энергией W^0 .

Точная зависимость ψ от координат обоих электронов может быть найдена лишь по методу последовательных приближений, исходным пунктом которого является функция $\psi^0 = \psi^1 \cdot \psi_2$, характеризующая поведение электронов, связанных с протоном, при отсутствии взаимодействия между ними. Здесь ψ_1 и ψ_2 функции, характеризующие нормальное состояние атома водорода и имеющие следующий вид:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_1}{a}}, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_2}{a}}, \quad (8)$$

где a — постоянная, совпадающая с радиусом одноквантовой орбиты в теории Бора, а r_1 и r_2 — расстояния соответствующих электронов от центра ядра H^- . Коэффициенты пропорциональности $\left(\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\right)$ подобраны таким образом, чтобы инте-

$$\begin{aligned} \text{гралы } \int |\psi_1|^2 dV_1 &= 4\pi \int_0^\infty |\psi_1|^2 r_1^2 dr_1 \quad \text{и} \quad \int |\psi_2|^2 dV_2 = \\ &= 4\pi \int_0^\infty |\psi_2|^2 r_2^2 dr_2 \quad \text{равнялись 1.} \end{aligned}$$

В теории Бора взаимодействие обоих электронов учитывается приближенно с помощью „экранирующей постоянной“, определяющей долю положительного заряда ядра, компенсируемую другими электронами. Тот же самый метод применим и в волновой механике, причем изменение эффективного заряда ядра сводится практически к изменению параметра a в формуле (8). Подразумевая под a это измененное значение его, мы можем охарактеризовать нормальное состояние иона H^- функцией

$$\psi = \psi_1 \psi_2 = \frac{1}{\pi a^3} e^{-\frac{r_1 + r_2}{a}}. \quad (8a)$$

При этом получается согласно (7a):

$$\frac{1}{r'} = \int \int \frac{1}{r'} \psi_1^2 \psi_2^2 dV_1 dV_2 = \int \frac{1}{r'} \psi_1^2 dV_1 \cdot \int \psi_2^2 dV_2,$$

т. е.

$$\frac{1}{r'} = \int \frac{1}{r'} \psi^2 dV_{11}.$$

Это выражение можно трактовать как потенциал, создаваемый в точке H^+ электрическим зарядом, распределенным вокруг иона H^- с объемной плотностью ψ_1^2 . Так как последняя зависит только от расстояния r_1 от центра H^- , и так как потенциал шарового слоя радиуса r_1 и толщины dr_1 равен заряду его $\psi_1^2 4\pi r_1^2 dr_1$, деленному на расстояние R его центра до рассматриваемой точки (H^+) при $r_1 < R$ и на его радиус r_1 при $r_1 > R$, то предыдущее выражение приводится к виду:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r'} &= \frac{1}{R} \int_0^R \psi_1^2 4\pi r_1^2 dr_1 + \int_R^\infty \psi_1^2 4\pi r_1 dr_1 = \\ &= \frac{4}{a^3} \left[\frac{1}{R} \int_0^R e^{-2\frac{r}{a}} r^2 dr + \int_R^\infty e^{-2\frac{r}{a}} r dr \right] = \\ &= \frac{1}{R} - \frac{e^{-\frac{2R}{a}}}{R} \left(\frac{R}{a} + 1 \right). \end{aligned}$$

Отсюда следует, согласно (7):

$$U = -\frac{e^2}{R} + \frac{2e^2}{R} e^{-\frac{2R}{a}} \left(\frac{R}{a} + 1 \right). \quad (8b)$$

При больших значениях расстояния R ($R \gg a$) энергии U сводится к первому члену $-\frac{e^2}{R}$, характеризующему притяжение обоих ионов как точечных зарядов. Наоборот, в случае $R \ll a$ мы получаем $U = \frac{e^2}{R}$, т. е. энергию взаимного отталкивания обоих положительных ядер при отсутствии электронов. Таким образом роль последних сводится к экранированию ядра отрицательного иона H^- , тем более полному, чем больше расстояние R , и совершенно исчезающему при $R = 0$.

5. ОБОБЩЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ ПРЕДЫДУЩИХ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Результат, выражаемый формулой (8b), совпадает с тем, который мы получили бы, заменив оба электрона непрерывным распределением отрицательного заряда с объемной плотностью $\rho = -2e |\psi_1|^2$, т. е. рассматривая ион H^- как центральный точечный заряд $-e$, окруженный радиально симметричной отрицательной атмосферой (электронное „облако“). Аналогичным образом можно трактовать и общий случай более сложного отрицательного иона. Обозначая заряд последнего через $z'e$ и рассматривая все наружные электроны как одинаковые, мы получаем при этом вместо (8b)

$$\bar{U} = -\frac{z'\epsilon^2}{R} + \frac{N\epsilon^2}{R} e^{-\frac{2R}{a}} f\left(\frac{R}{a}\right), \quad (9)$$

где N обозначает число наружных электронов, а $f\left(\frac{R}{a}\right)$ полином, степень которого зависит от характеризующей их функции ψ . Если последняя соответствует, с точки зрения старых представлений теории Бора, электронным орбитам с главным квантовым числом n , то степень полинома f должна равняться $2n$. При $R \rightarrow 0$ мы должны при этом иметь $f=1$, т. е.

$$U = +\frac{N-z'}{R} \epsilon'^2.$$

Формула (9) остается приблизительно верной и в том случае, если положительным ионом является не ион водорода, но какой-нибудь более сложный ион, обладающий электронной оболочкой достаточно малых размеров. Эти размеры, с точки зрения волновой механики, определяются параметром a в выражении волновой функции ψ , которая всегда сводится к произведению некоторого целого многочлена на показательный множитель вида $e^{-\frac{r}{a}}$, причем a играет ту же роль как и радиус электронной орбиты в теории Бора. Размеры положительных ионов в большинстве случаев настолько малы в сравнении с размерами ионов отрицательных, что ими можно пренебречь.

Приравнявая производную U по R нулю, мы можем определить, согласно предыдущим формулам, нормальные размеры молекулы, т. е. расстояние между обоими ядрами R_0 и энергию ее диссоциации $U_0 = U(R_0)$. Так, например, в случае формулы (8b) для R_0 получается следующее уравнение:

$$\left(\frac{R^2}{a^2} + \frac{R}{a} + \frac{1}{2}\right) e^{-\frac{2R}{a}} = \frac{1}{4}, \quad (10)$$

причем $\bar{U}$ выражается через R_0 формулой

$$\bar{U}_0 = -\frac{\varepsilon^2}{a} \frac{\frac{R_0}{a} + \frac{1}{2}}{\left(\frac{R_0}{a}\right)^2 + \frac{R_0}{a} + \frac{1}{2}}. \quad (11)$$

В теории гетерополярных кристаллов, разработанной Бором, энергия взаимодействия двух противоположных ионов выражалась двучленной формулой вида

$$U = -\frac{\varepsilon^2}{R} + \frac{b}{R^n}$$

с двумя неопределенными параметрами b и n , которые подбирались эмпирически. В действительности, как мы видим, энергия силы отталкивания выражается членом вида

$$\frac{1}{R} e^{-\frac{2R}{a}} f\left(\frac{R}{a}\right),$$

который может быть аппроксимирован функцией $\frac{b}{R^n}$ лишь в более или менее тесных границах.

Изложенная теория гетерополярной связи была разработана Унзельдом: ¹ применение ее к теории гетерополярных кристаллов ² дает гораздо лучшее согласие с опытом, чем в случае теории Бора. Преимущество новой теоретической формулы (для энергии U) заключается, между прочим, также и в том обстоятельстве, что она содержит всего лишь одну

¹ A. Unsöld, Ann. d. Physik, 1927.

² См. напр. Brücke, Z. Physik, 1928.

эмпирическую постоянную a , характеризующую размеры отрицательных ионов. В принципе и эту постоянную можно вычислить, что однако представляет большие практические затруднения.

Изложенная теория гетерополярной связи в принципе совпадает с классической теорией, основанной на представлении об определенных электронных орбитах. Усреднение по времени, дающее приближенное значение энергии W , так же как и статистическое усреднение волновой механики, эквивалентно замене движущихся электронов некоторым непрерывным распределением электрического заряда с постоянной во времени плотностью ρ вокруг соответствующего ядра. Существенная разница между новой (волновой) и старой (корпускулярной) механикой заключается при этом в следующих двух обстоятельствах.

1. В виде функции ρ . В случае теории Бора ρ имеет отличное от нуля значение в шаровом слое конечных размеров, внутренний радиус которого равен наименьшему (перигелиальному), а внешний — наибольшему (афелиальному) расстоянию рассматриваемого электрона от ядра. В волновой механике ρ оказывается отличным от нуля во всем пространстве, причем экспоненциальное убывание ρ с увеличением расстояния (r) является непосредственной причиной сил отталкивания, определяемых вторым членом формулы (9).

2. В применимости метода усреднения по невозмущенному движению для весьма малых расстояний R . С точки зрения корпускулярной механики проникновение положительного иона (напр. ядра H^+) в область, занятую электронами отрицательного иона, должно было бы существенным образом искажать движение последних, между тем как в волновой механике это искажение можно игнорировать при значениях R того же порядка и даже меньших нежели эффективный радиус иона a . Заметим для сравнения, что при радиально-симметричном распределении ρ действие электронов отрицательного иона на положительный ион должно было бы сводиться в области применимости корпускулярной механики ($R \gg a$) к уменьшению заряда ядра отрицательного иона на постоянную величину, соответствующую полному

числу этих электронов. То уменьшение экранирования, которое связано с внедрением положительного ядра в электронную оболочку отрицательного и которым обуславливается смена сил притяжения силами отталкивания, не может быть трактовано в корпускулярной механике по изложенному выше методу (усреднение по невозмущенному движению).

6. Гомополярная связь (молекула водорода).

Если в случае гетерополярной связи старая и новая теория отличаются друг от друга скорее лишь в количественном, чем в качественном отношении, то в случае связи гомополярной, прототипом которой является связь между двумя атомами водорода в молекуле H_2 , между обеими теориями обнаруживается глубокое принципиальное различие; при этом старая теория оказывается совершенно беспомощной, между тем как новая позволяет непосредственно решить эту остававшуюся доселе неразрешимой задачу.

Своеобразное отличие задачи о гомополярной молекуле H_2 от рассмотренной выше задачи о молекуле гетерополярной $(\overset{+}{H} \overset{-}{H})$ заключается в том, что оба электрона (1) и (2) „приписываются“ — если можно так выразиться — к двум разным ядрам (A) и (B), т. е., следовательно, могут характеризоваться в нулевом приближении (при отсутствии взаимодействия между обоими атомами H) двумя разными парами функций:

$$\psi_{A1} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{A1}}{a}}, \quad \psi_{B2} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{B2}}{a}}. \quad (12)$$

$$\psi_{A2} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{A2}}{a}}, \quad \psi_{B1} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{B1}}{a}}, \quad (12a)$$

где величины r_{A1} и т. д. обозначают расстояния между соответствующими частицами.

Состояние системы, образованной совокупностью обоих атомов (независимо от того, связаны ли они друг с другом или нет), характеризуется при этом в первом случае функцией $\psi_{12} = \psi_{A1} \psi_{B2}$, а во втором — функцией $\psi_{21} = \psi_{A2} \psi_{B1}$. Эти два

состояния, отличающиеся друг от друга лишь перестановкой одного электрона на место другого, являются как бы двумя близнецами, совершенно сходными друг с другом в физическом отношении и различаемыми лишь по наименованию. Они имеют, в частности, одну и ту же энергию $W^0 = W_{A_1} + W_{B_2} = W_{A_2} + W_{B_1}$ (речь идет, конечно, о нулевом приближении). При таких условиях вычисление добавочной энергии, другими словами энергии взаимодействия обоих атомов по формуле (4), т. е. по формуле

$$W' = \int \int U_{12} |\psi_{12}|^2 dV_1 dV_2, \quad U_{12} = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} - \frac{e^2}{r_{A_2}} \quad (13)$$

в случае (12) или

$$W' = \int \int U_{21} |\psi_{21}|^2 dV_1 dV_2, \quad U_{21} = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{B_2}} \quad (13a)$$

в случае (12a), возможно лишь при условии равенства нулю выражения

$$S' = \int \int U_{12} \psi_{12} \psi_{21} dV_1 dV_2 = \int \int U_{21} \psi_{12} \psi_{21} dV_1 dV_2, \quad (14)$$

характеризующего вероятность самопроизвольных переходов типа $\psi_{12} \longleftrightarrow \psi_{21}$, т. е. вероятность „обмена электронами“ между обоими атомами (см. ниже).

Легко однако убедиться, что это выражение на самом деле отлично от нуля, и что, следовательно, предыдущие формулы для энергии взаимодействия в рассматриваемом случае неприменимы.

Чем же заменить их?

На этот вопрос волновая механика дает следующий весьма простой ответ. Состояния ψ_{12} и ψ_{21} могут осуществляться одновременно, так сказать, налагаясь друг на друга или интерферируя друг с другом, подобно тому как происходит наложение (интерференция) двух разных типов волн с одинаковой частотой колебаний (напомним, что частота колебаний измеряется соответствующей энергией по формуле $\nu^0 = \frac{W^0}{h}$). Мы можем поэтому для характеристики невозмущенной системы, образованной совокупностью обоих

атомов водорода, заменить исходные функции ψ_{12} и ψ_{21} двумя линейными комбинациями последних:

$$\begin{aligned}\psi_I &= \gamma_{I1} \psi_{12} + \gamma_{I2} \psi_{21} \\ \psi_{II} &= \gamma_{II1} \psi_{12} + \gamma_{II2} \psi_{21}\end{aligned}\quad (15)$$

подобрав коэффициенты γ таким образом, чтобы функции ψ_I и ψ_{II} удовлетворяли обычным условиям „нормальности“

$$\int \int \psi_I^2 dV_1 dV_2 = \int \int \psi_{II}^2 dV_1 dV_2 = 1$$

и ортогональности

$$\int \int \psi_I \psi_{II} dV_1 dV_2 = 0$$

и, кроме того, условие

$$\int \int U \psi_I \psi_{II} dV_1 dV_2 = 0, \quad (15a)$$

где U обозначает энергию взаимодействия.

Определенные в соответствии с этими условиями функции ψ_I и ψ_{II} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\psi_I &= \frac{1}{\sqrt{1+Y}} (\psi_{12} + \psi_{21}) \\ \psi_{II} &= \frac{1}{\sqrt{1-Y}} (\psi_{12} - \psi_{21}),\end{aligned}\quad (16)$$

где

$$Y = \int \int \psi_{11} \psi_{21} dV_1 dV_2. \quad (16a)$$

Первая из них является симметричной относительно обоих электронов или точнее их координат, а вторая — антисимметричной (в том смысле, что она меняет знак при перестановке электронов одного на место другого). Соответственно этому характеризуемые ими состояния системы H + H называются симметрическим и антисимметрическим.

Оба эти состояния обладают при отсутствии взаимодействия между атомами одной и той же энергией, а именно той же самой энергией W^0 , как и исходные состояния. При учете этого взаимодействия энергия первого из них изменяется согласно (4) на

$$W'_I = \int \int U \psi_I^2 dV_1 dV_2.$$

а второго на

$$W'_{II} = \int \int U \psi_{II}^2 dV_1 dV_2.$$

Здесь, так же как и в (15a), под U оказывается необходимым понимать разные величины в зависимости от того множителя при U , который получается, если развернуть ψ_I^2 и ψ_{II}^2 в сумму квадратов и произведений исходных функций ψ_{12} и ψ_{21} . Это объясняется тем обстоятельством, что взаимная потенциальная энергия двух атомов водорода поддается недвусмысленному определению лишь в том случае, если оба электрона „приспосабливаются“ к определенным ядрам. Соответственно этому мы должны положить $U = U_{12}$ при множителе ψ_{12}^2 и U_{21} при ψ_{21}^2 ; в случае же множителя $\psi_{12} \psi_{21}$ можно выбрать как то, так и другое определение U (ибо они оказываются эквивалентными). Я не имею возможности останавливаться здесь на более подробном обосновании этого (не претендующего на большую точность) метода расчета W' . Замечу лишь, что связанная с ним ошибка тем меньше, чем меньше интеграл (16a).

В результате для дополнительной энергии симметрического и антисимметрического состояния получаются следующие приближенные выражения:

$$\begin{aligned} W'_I &= \frac{W' + S'}{1 + Y} \\ W'_{II} &= \frac{W' - S'}{1 - Y}. \end{aligned} \quad (17)$$

При подстановке сюда выражений (14), (13) и (12) получаются после довольно кропотливых вычислений формулы следующего вида:

$$W'_{I,II} = \frac{\varepsilon^2}{R} + \frac{\varepsilon^2}{R} e^{-\frac{2R}{a}} \frac{f\left(\frac{R}{a}\right)}{1 + e^{-\frac{2R}{a}} \varphi\left(\frac{R}{a}\right)}, \quad (17a)$$

где $f\left(\frac{R}{a}\right)$ и $\varphi\left(\frac{R}{a}\right)$ полиномы 4-й степени, имеющие разные коэффициенты в случае W'_I и W'_{II} . Заметим, что первый член в (17a) представляет собой потенциальную энергию обоих положительных ядер по отношению друг к другу, а второй —

(усредненную) потенциальную энергию электронов по отношению друг к другу и к „чужим“ ядрам.

Вид функций $W'_I(R)$, $W'_{II}(R)$, а также $W'(R)$ представлен графически на рис. 1.

Из последнего известно, что в случае антисимметричного состояния системы $H + H$ между обоими атомами происходит отталкивание, монотонно возрастающее по мере уменьшения расстояния R ; в случае же симметричного состояния отталкивание преобладает лишь на малых расстояниях ($R < \frac{3}{2}a$), тогда как при больших оно сменяется притяжением.

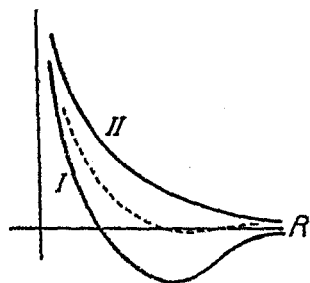


Рис. 1.

При расстоянии $R = \frac{3}{2}a$ между обоими ядрами, сила взаимодействия обращается в нуль.

Соответствующее минимальное значение энергии W'_I равно $-2,5$ вольт. Мы получаем, таким образом, размеры и энергию диссоциации устойчивой системы $H + H$, т. е. молекулы водорода в нормальном состоянии.

Эти результаты — в особенности энергия диссоциации — находятся в удовлетворительном согласии с опытными данными.

7. Обсуждение предыдущей теории гомополярной связи.

Соображения, изложенные в предыдущем параграфе и принадлежащие Гейтлеру и Лондону, имеют чисто формальный характер. Вопрос об их физическом смысле представляется в совершенно различном свете в зависимости от того, оперируем ли мы волновыми или корпускулярными представлениями.

С волновой точки зрения теория взаимодействия двух одинаковых атомов (или каких-либо других систем) совершенно аналогична теории колебаний двух связанных маятников или двух индуктивно связанных электрических контуров. Каждый из этих тождественных маятников (или контуров) соответствует одному из двух состояний-близнецов ψ_{12}

и ψ_{21} . При отсутствии связи между маятниками каждый из них может колебаться независимо от другого с определенной частотой ω . При наличии связи, хотя бы самой минимальной, получается следующая картина. Если в некоторый начальный момент времени колебался лишь один маятник, а второй находился в покое, то с течением времени колебания первого должны постепенно передаваться второму до тех пор, пока они не обменяются местами, т. е. пока первый маятник не остановится, а второй не получит всю его энергию. Затем процесс повторится в обратном порядке. Существенным обстоятельством при этом является совпадение периодов обоих маятников (при отсутствии связи между ними), т. е., другими словами, наличие резонанса. В случае двух маятников с различными периодами передача энергии от одного к другому происходит при слабой связи лишь в очень малой степени — тем меньшей, чем слабее эта связь. При наличии же резонанса величина связи не играет роли, определяя лишь время (а не степень) передачи энергии от одного маятника к другому.

Простая теория показывает, что колебания двух связанных резонирующих маятников остаются стационарными лишь в том случае, если в начальный момент оба они колебались с одинаковыми амплитудами и притом с одинаковыми или с противоположными фазами. Этим двум типам стационарных колебаний, из которых первый может быть назван симметрическим, а второй антисимметрическим, соответствуют две определенные, слегка отличные друг от друга частоты ω_1 и ω_2 . Всякое иное нестационарное колебание обоих маятников может быть представлено как сумма симметрического и антисимметрического с надлежаще выбранными амплитудами и фазами. Нестационарность обусловливается интерференцией двух колебаний разной частоты ω_1 и ω_2 . При этом в амплитуде колебаний каждого маятника наблюдаются периодические усиления и ослабления, или биения, число которых в единицу времени равно разности $\omega_1 - \omega_2$.

Аналогичные явления происходят в двух электрических контурах, способных колебаться с одинаковой частотой, при наличии слабой связи между ними, а также в двух атомах

водорода. В последнем случае, однако, роль отдельных маятников играют, как уже упоминалось выше, не отдельные атомы, но то или иное распределение электронов между ними. Каждому из этих распределений соответствует с волновой точки зрения особый колебательный процесс. Взаимодействие между атомами проявляется в том, что эти процессы не могут происходить независимо друг от друга, но что они периодически усиливаются один за счет другого. Исключения составляют лишь случаи симметрического и антисимметрического сочетания обоих процессов (с равными амплитудами и с одинаковыми или противоположными фазами). Эти комбинационные процессы обладают определенными частотами

$$\nu_1 = \frac{W_I}{h} \text{ и } \nu_{II} = \frac{W_{II}}{h},$$

которым соответствуют вполне определенные энергии $W_I = W^0 + W'_I$ и $W_{II} = W^0 + W'_{II}$. Все остальные процессы этого рода, не будучи стационарными, не обладают определенной частотой и, следовательно, определенной энергией. Они связаны с „биениями“, т. е. с периодическими усилениями одного из составляющих процессов ψ_{12} или ψ_{21} за счет другого, причем частота биений равна

$$\nu_1 - \nu_{II} = \frac{W''_I - W''_{II}}{h}.$$

С корпускулярной точки зрения эти результаты не допускают простой и ясной интерпретации прежде всего потому, что она исключает возможность совмещения двух различных состояний в одной и той же системе. Так, например, согласно корпускулярной механике, атом водорода не может находиться одновременно в нормальном состоянии и в одном из возбужденных. С волновой же точки зрения подобное совмещение — или интерференция — представляется вполне естественным — подобно напр. одновременному звучанию основного тона струны и одного из обертонов ее. В этом обстоятельстве заключается основная трудность корпускулярной теории и основное отличие ее от волновой. В рассматриваемом нами случае двух атомов водорода оба электрона должны либо периодически $\nu_1 - \nu_{II}$ раз в секунду меняться местами (Elektronenaustausch), либо же должны одновре-

менно находиться как в том, так и в другом положении. Последнее, конечно, невозможно себе представить, так же точно как невозможно себе представить разницу между симметрическим и антисимметрическим состоянием — поскольку дело касается мгновенного положения обоих электронов. Следует однако иметь в виду, что волновая механика принципиально исключает возможность точного определения положения каких-либо частиц и перемещение их в пространстве. Она допускает все мыслимые положения, довольствуясь определением вероятности различных положений, или среднего (статистического) распределения плотности, характеризуемого квадратом (модуля) функции ψ . Поэтому с точки зрения корпускулярной интерпретации волновой механики электрон, приписываемый определенному атому, может находиться в сколь угодно большом от него расстоянии. При таких условиях нетрудно себе представить, что один и тот же электрон может быть одновременно приписан двум различным атомам.

Что касается среднего распределения электрического заряда электронов, определяемого функциями ψ_I и ψ_{II} , то оно отличается тем, что во втором случае (антисимметрическое состояние) средняя плотность заряда исчезает в точках плоскости, симметрично расположенной между обоими ядрами, между тем как в первом случае (симметричное состояние) подобной „узловой“ плоскости не существует.

8. Обобщение волновой теории гомополярной связи и соотношение последней со связью гетерополярной.

Вышеизложенная теория гомополярной связи может быть распространена с молекулы водорода на более сложные молекулы того же рода. Это обобщение было сделано главным образом Лондоном. Руководящим принципом является здесь, как и в случае H_2 , соединение двух электронов, принадлежащих к разным атомам, в симметрическую пару, т. е. введение таких состояний результирующей системы, которые характеризуются симметрией Шрёдингеровской функции ψ по отношению к координатам этих электронов. Эти состояния,

так же как и соответствующие им антисимметричные, являются прежде всего стационарными, т. е. обладают вполне определенной энергией (чего нельзя сказать об остальных); при этом энергия симметрических состояний при уменьшении расстояния между атомами проходит через отрицательный минимум, характеризующий сродство обоих атомов по отношению друг к другу. Таким образом единицы сродства, давно уже введенные химиками, впервые получают свое теоретическое истолкование — как энергии взаимодействия отдельных пар электронов, принадлежащих этим атомам. Заметим, что аналогичное представление давно уже вводилось в теорию химической связи Бором, Дебаем, Косселем и др. Однако в этой примитивной теории оба электрона трактовались как „кольцо“, вращающееся вокруг прямой, соединяющей оба атома. Современная теория Гейтлера и Лопдона не имеет ничего общего с представлением о подобных кольцах, помимо того обстоятельства, что оба электрона симметричным образом определяют состояние результирующей системы.

Предыдущее представление о симметричных электронных парах нуждается, однако, в одном весьма существенном коррективе. Необходимость последнего явствует из следующих соображений. Если бы каждый электрон одного атома мог соединяться в пару с одним из электронов другого, то максимальное число единиц сродства какого-нибудь атома равнялось бы общему числу электронов в нем. В действительности оно, вообще говоря, гораздо меньше, определяясь числом так называемых валентных электронов. Чем же „валентные“ электроны отличаются от остальных?

Далее, в случае трех или более атомов электроны можно было бы соединять в симметричные тройки, четверки и т. д., причем подобные симметрические электронные группы должны были бы соответствовать стационарным состояниям с еще меньшей энергией, чем отдельные пары. В результате наряду с бинарными молекулами H_2 должны были бы существовать тройные H_3 , четверные H_4 и т. д., еще более прочные чем H_2 . Почему же таких молекул не существует, и почему симметрия ограничивается отдельными парами электронов?

На этот вопрос волновая механика, как таковая, не дает ответа. Он решается особым принципом, называемым запретом эквивалентности (или симметрии) или же принципом Паули, впервые отчетливо формулировавшим его в 1925 г. в связи с квантовой (Боровской) теорией строения сложных атомов.

В сложных атомах электроны располагаются вокруг ядра в виде ряда слоев или групп, причем внутренняя ближайшая к ядру группа содержит, как известно, всего лишь два электрона. Энергия атома уменьшилась бы, если бы все электроны распределились в виде одной внутренней группы (или „кольца“). Подобное расположение оказывается, однако, невозможным. Более детальное исследование наружных групп показывает, что и там мы имеем подгруппы по 2 электрона, с одинаковыми орбитами (эквивалентные электроны).

Не пытаясь объяснить этого обстоятельства, Паули возвел его в общий принцип, утверждающий, что в любой атомной или молекулярной системе не может существовать более двух эквивалентных электронов. Физический смысл этой двойки заключается в том, что электроны обладают магнитным моментом, обычно приписываемым их вращению вокруг собственной оси, и что последняя при данных условиях может принимать лишь два противоположных направления. У эквивалентных электронов магнитные оси должны иметь разные, т. е. противоположные направления. В этом заключается более точная формулировка принципа Паули, который в сущности означает, что в одной и той же атомной или молекулярной системе вполне эквивалентных электронов, т. е. электронов не только с одинаковыми квантовыми орбитами, но и с одинаковым направлением осей, не существует вовсе.

В волновой механике эквивалентность двух электронов выражается в простейшем случае симметрией функции ψ по отношению к их координатам. В этом случае принцип Паули сводится к исключению таких состояний, которые характеризовались бы волновыми функциями, симметричными по отношению к трем или более электронам.¹ Этот принцип, как уже упоминалось выше, не вытекает из основных прин-

ципов волновой механики, но вполне согласуется с ними в том смысле, что состояния, исключенные в некоторый момент $t=0$, не могут, согласно основному уравнению волновой механики, возникнуть с течением времени.

С помощью принципа Паули непосредственно решаются поставленные выше вопросы о числе валентных электронов в атоме и о невозможности существования тройных, четверных и т. д. симметрических групп электронов. Второй вопрос сам собой отпадает. Что же касается первого, то он сводится ко второму. А именно, в сложных атомах большинство электронов, в особенности все внутренние электроны, образуют симметричные пары (в роде напр. двух электронов внутренней электронной группы). При рассмотрении взаимодействия двух различных атомов эти, так сказать, „поженившиеся“ электроны можно (в первом приближении) не принимать во внимание. Связь между атомами может быть осуществлена лишь путем попарного сочетания тех электронов, которые находились в них на „холостом положении“ (принцип моногамии!). Эти

¹ Наиболее общая и точная формулировка принципа Паули в волновой механике была дана Дираком в виде ограничения всех мыслимых функций ψ функциями антисимметричными в расширенном смысле этого слова, связанном не только с учетом координат электронов, но и их ориентаций. Эти функции могут быть построены путем присоединения к трем координатам каждого электрона еще четвертой переменной, характеризующей его ориентацию и могущей принимать всего лишь два значения $\left(+\frac{1}{2} \text{ и } -\frac{1}{2}\right)$, соответственно двум его возможным ориентациям. Антисимметричные (в смысле Дирака) функции должны менять свой знак при перестановке двух четверок аргументов, характеризующих два разных электрона. В случае полной эквивалентности последних эта перестановка не должна была бы очевидно влиять на величину функции ψ , что в случае антисимметричных функций возможно лишь при $\psi=0$ ($\psi'=-\psi$). Таким образом, вводя эти функции, мы автоматически исключаем возможность эквивалентности двух электронов.

Следует заметить, что если учитывать один лишь координаты (помимо четвертой „осевой переменной“), то „антисимметричные“ функции Дирака приобретают большую или меньшую степень симметрии. Существенным является то обстоятельство, что каждой подобной функции соответствует вполне определенная степень ориентированности электронов и, наоборот, каждой степени ориентированности — одна определенная функция.

„холостые“ электроны и являются валентными электронами, причем число их представляет собой максимальное число единиц сродства данного атома.

Заметим, что в электронной химии положительная или отрицательная валентность какого-нибудь атома определяется обычно числом электронов, которые он может при надлежащих условиях потерять или захватить. Легко отделимыми электронами являются большей частью именно „холостые“ электроны, так что „положительная валентность“ практически совпадает с валентностью в вышеприведенном смысле слова.

Далее следует заметить, что образование гетерополярной молекулы, напр. молекулы NaCl , связано не только с переходом валентного электрона Na на Cl , но и сочетанием этого электрона с одним из электронов Cl в симметрическую пару. В этом сочетании можно видеть самую сущность химического соединения между обоими атомами, ибо оно представляет собой общий признак всякого химического соединения как гомополярного, так и гетерополярного. Что же касается „гетерополярности“, то ее следует рассматривать, с этой точки зрения, не как антитезу „гомополярности“, но скорее как дополнение последней. Центр тяжести электронного облака, образованного двумя „вступившими в брак“ электронами, может лежать ближе к одному из атомов, чем к другому. Этим обстоятельством обуславливается „полярность“ образующейся молекулы, т. е. наличие у нее большего или меньшего электрического момента. Суть дела, однако, не в эксцентрическом положении связующей пары электронов, а в наличии этой пары.
