

В ПОМОЩЬ ПРЕПОДАВАТЕЛЮ ХИМИИ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ВАЛЕНТНОСТИ

А. А. Жуховицкий, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени наука накопила огромный экспериментальный материал по физическим и химическим свойствам химических соединений. Изучена их устойчивость, определены теплоты образования колоссального числа веществ, накоплен обширный качественный и количественный материал по реакционной способности многих веществ как с точки зрения термодинамики (тепловые эффекты, равновесия в химических реакциях), так и с точки зрения учения о кинетике реакций.

Изучение реакций химических соединений дало возможность вплотную подойти к вопросу о структуре молекул. Созданная в прошлом веке структурная теория (с изображением связи между двумя атомами в виде черточки) привела к классификации химических соединений по структурным признакам. Современные физические методы (рентгенография и электронография) обосновали эти структурные представления, позволив измерять межатомные расстояния и валентные углы в молекулах. Дальнейшую помощь при расшифровке структур оказывают оптические, электрические и магнитные методы изучения физических свойств (спектры поглощения и рассеяния, рефракция, дипольные моменты, пара- и диамагнетизм молекул и т. д.).

Однако до настоящего времени весь этот громадный экспериментальный материал не был теоретически обобщен. Не существовало физической теории валентности — теории, которая объясняла бы, за счет каких сил атомы образуют устойчивые молекулы, какой физический смысл связан с черточкой, изображающей связь, почему для молекул наиболее выгодна та или иная конфигурация.

Многочисленные попытки объяснять явление химической связи на основе представлений классической теоретической физики неизменно терпели неудачу. Равным образом и «классическая квантовая теория» — теория Бора, объяснившая устойчивость атомных систем и закономерности в атомных спектрах, оказалась бессильной при решении даже такой сравнительно простой проблемы, как устойчивость молекулы водорода.

Правда, используя идею Бора относительно распределения электронов на периферических оболочках, Коссель создал теорию гетерополярной или полярной связи. Однако в этой теории, дававшей более или менее удовлетворительное объяснение образованию полярных молекул, ряд вопросов, как, например, положительное сродство атомов к электрону, оставался все же неразъясненным.

Явление же гомеополярной связи — притяжение нейтральных атомов — по-прежнему оставалось совершенно необъяснимым. Формальная теория гомеополярной связи была создана Льюисом, постулировавшим, что гомеополярная связь обусловлена парой электронов — по одному от каждого из реагирующих атомов. Однако теория Льюиса не могла дать ответ на вопрос о физи-

ческой сущности взаимодействия электронов, образующих гомеополлярную связь. Равным образом и теория Лэнгмюра не пошла дальше создания схем (октеты и т. д.), в которые не было вложено физическое содержание.

Понять физическую природу химической связи можно только, изучив законы движения и взаимодействия частиц, составляющих молекулы: атомных ядер и электронов.

Ряд противоречий, к которым пришла классическая физика при рассмотрении частиц и излучения, привел к выводу об их двойственной корпускулярно-волновой природе. С полной ясностью выяснилось, что в рамках классической механики невозможно описание поведения микрочастиц.

Волновая природа электрона была обнаружена экспериментально в классических опытах Девиссона и Джермера, Томсона и др.

Естественно, что механика микрочастиц должна включать описание как корпускулярных, так и волновых свойств этих частиц. Механика эта, известная под именем квантовой или волновой механики, создавалась, начиная с 1925 г., Шрёдингером, Гейзенбергом, Борном, Дираком и др. Значение квантовой механики для химии стало ясно после появления в 1927 г. работы Гейтлера и Лондона, показавшей, что явление химической связи является следствием волновых свойств электрона. Работа Гейтлера и Лондона положила основу новой области теоретической химии — квантовой химии, изучающей природу и свойства химической связи. В ряде последующих работ были объяснены также такие существенные для химии явления, как направленность валентностей и геометрическая конфигурация молекул, природа двойной и тройной связей, специфика молекул с сопряженными двойными связями и ароматических соединений, полярность и окраска молекул и т. д. Квантовой химии обязана также своим дальнейшим развитием химическая кинетика. Квантово-химические представления позволили объяснить физическую сущность энергии активации. В настоящее время квантовая химия подошла уже вплотную к самому существенному вопросу химии — вопросу о реакционной способности химических соединений.

Эти достижения квантовой химии привели к тому, что знание основ этой науки становится обязательным для каждого химика, который хочет понять природу химических сил, а не просто ограничиться формальными представлениями в виде черточек, плюсов, минусов и т. д., не связанных с определенным физическим смыслом. Изучение основ квантовой химии становится тем более необходимым, что ряд понятий квантовой химии, как например, фундаментальное для этой науки представление об электронном резонансе и ряд других, все более и более проникает в химическую литературу.

Надо еще отметить, что возможность объяснения эмпирических закономерностей при помощи образов, касающихся природы электронов, привлекает химиков, и это подчас приводит к некритическому и неосмысленному применению квантово-химических понятий. Естественно, что применение квантово-химических представлений, без проникновения в их физическую сущность, чревато недоразумениями. В настоящее время большую опасность представляет не пользование формальными структурными представлениями, а создание гипотез, приписывающих электронам несуществующие свойства и создающих иллюзии, что эти гипотезы объясняют физическое поведение молекул.

Цель, которую поставили себе авторы, заключается в том, чтобы дать изложение современного состояния квантовой химии. Естественно, что в рамках одной статьи сколько-нибудь полное выполнение этой задачи невозможно. Поэтому в этой статье мы ограничимся изложением принципиальных основ квантовой теории и физической сущности явления химической связи.

Остальные важнейшие вопросы квантовой химии, а именно: 1) насыщаемость валентностей, физическая природа энергии активации и аддитивная схема энергий в органической химии; 2) валентные состояния атомов, направленность валентностей и геометрическая конфигурация атомов в молекуле; 3) электронный резонанс в органической химии; 4) реакционная способность органических соединений; 5) строение комплексных неорганических соединений и 6) полярность молекул, — требуют отдельных статей.

Изучение квантовой химии химиками нередко тормозится из-за превратного представления о чрезвычайной сложности применяемого математиче-

ского аппарата. В действительности, для понимания квантово-химических выводов необходимо лишь знание основных понятий дифференциального и интегрального исчисления. Все дополнительные математические вопросы будут разобраны нами в тексте.

I

Перед тем как перейти к непосредственному изложению результатов квантово-химических расчетов, мы должны напомним основные положения квантовой механики и квантовой химии. Описание квантовой механикой волновых свойств микрочастиц требует отказа от представления о траектории движения частиц. Квантовая механика рассматривает лишь состояние электрона, и единственной характеристикой электрона, определяющей его свойства, является функция, описывающая это состояние. Поэтому высказывания квантовой механики носят статистический характер и опираются на представления теории вероятностей.

Уравнением состояния системы в квантовой механике является волновое уравнение Шрёдингера. Для одного электрона уравнение Шрёдингера имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \Psi + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0, \quad (1)$$

или

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0.$$

В этом уравнении x, y, z — пространственные координаты электрона, $\Psi(x, y, z)$ — функция, описывающая состояние электрона, m — масса электрона, E — полная энергия системы, U — потенциальная энергия системы,

h — константа Планка, $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

Для решения этого уравнения необходимо знать потенциальную энергию $U(x, y, z)$ — потенциал поля, в котором движется электрон. В простейшей системе — атоме водорода — поле, в котором движется электрон, создается ядром. Потенциал этого поля равен:

$$U = -\frac{e^2}{r}, \quad (2)$$

где e — заряд ядра и электрона, а r — расстояние электрона от ядра.

Подставив (2) в (1), мы получаем уравнение Шрёдингера для атома водорода

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E - \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0, \quad (3)$$

или в атомных единицах Гартри*

$$\Delta \Psi + 2 \left(E - \frac{1}{r} \right) \Psi = 0. \quad (4)$$

* В системе единиц Гартри основными единицами являются единицы длины, массы и заряда.

За единицу длины выбирается радиус первой боровской орбиты атома водорода:

$$a_0 = 0,5281 \cdot 10^{-8} \text{ см} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2};$$

Функция Ψ , являющаяся решением уравнения (4), должна удовлетворять помимо этого уравнения также дополнительным предельным условиям. Для получения этих условий мы должны обратиться к физическому смыслу функции Ψ . По современным представлениям выражение $\Psi^2(x, y, z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ имеет смысл вероятности того, что в данный момент времени частица находится в элементе объема $d\tau$, определяемом следующими значениями координат: от x до $x + dx$, от y до $y + dy$, от z до $z + dz$.

Другими словами, это выражение представляет плотность электронного облака «размазанного» электрона, заключенного в данном объеме*. Так

за единицу массы — масса электрона

$$m = 9,037 \cdot 10^{-28} \text{ г}$$

и за единицу заряда — заряд электрона

$$e = 4,769 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE.}$$

Единица энергии выражается через единицы длины и заряда следующим образом:

$$E = \frac{e^2}{a_0}.$$

Энергия атома водорода в основном состоянии

$$E_H = \frac{e^2}{2a_0}.$$

Таким образом, единицей энергии в системе единиц Гартри является удвоенная энергия атома водорода в основном состоянии, равная

$$4,037 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27,08 \text{ eV} = 624 \frac{\text{б. кал.}}{\text{моль}}$$

Атомные единицы Гартри позволяют записать уравнение Шрёдингера в наиболее простой форме.

Для того чтобы написать уравнение Шрёдингера в этой системе, необходимо подвергнуть координаты соответствующему преобразованию — изменить масштаб. При этом мы получаем

$$x' = \frac{x}{a_0}; \quad x = a_0 x'; \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial \Psi}{\partial x'} \cdot \frac{1}{a_0};$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x'^2} \cdot \frac{1}{a_0^2}; \quad E' = \frac{E}{E_0} = \frac{E}{2E_H} = \frac{E a_0}{e^2}; \quad E = \frac{E' e^2}{a_0}.$$

Подставив вместо $\Delta \Psi$ и E_0 в уравнение Шрёдингера их значения в новой системе, получаем

$$\frac{1}{a_0} \Delta \Psi + \frac{E_0 \cdot 8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0;$$

или, окончательно

$$\Delta \Psi + 2(E - U) \Psi = 0,$$

так как

$$a_0 = 1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2},$$

$$E_0 = 1.$$

* Точнее, этот смысл надо приписать выражению $\Psi \Psi^* d\tau$, где Ψ^* — комплексно сопряженная функция. Для действительных функций $\Psi \Psi^* = \Psi^2$. Простоты ради, мы будем в дальнейшем рассматривать только действительные функции. Это отнюдь не уменьшает общность наших выводов, так как все свойства Ψ -функций могут быть доказаны как для действительных, так и для комплексных функций, для последних, правда, несколько более сложно.

как вероятность нахождения частицы где-нибудь во всем пространстве равна единице, то функция Ψ должна удовлетворять следующему условию нормировки:

$$\int \Psi^2 d\tau = 1. \quad (5)$$

Для того чтобы Ψ^2 могло иметь смысл плотности электронного облака и функция Ψ удовлетворяла бы условию (5), необходимо, чтобы функция Ψ была непрерывна и однозначна во всем пространстве и обращалась бы в нуль на бесконечности

$$\Psi_{\infty} = 0. \quad (6)$$

При решении уравнения (4) с такими предельными условиями обычными методами интегрирования дифференциальных уравнений в частных производных выясняется, что уравнение имеет решения, удовлетворяющие этим условиям только при определенных значениях параметра E (полной энергии системы). Тем самым уравнение Шрёдингера автоматически приводит к принципу квантования энергии. Устойчивыми состояниями системы является лишь некоторый ряд состояний, соответствующих определенным значениям энергии. Каждому из этих «собственных» значений энергии соответствует «собственная» функция Ψ , описывающая состояние системы с данной энергией.

Функция Ψ_1 атома водорода, соответствующая самому низшему уровню энергии системы, имеет следующий вид:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}. \quad (7)$$

Следовательно,

$$\Psi_1^2 = \frac{1}{\pi} e^{-2r}. \quad (8)$$

Как видно из (8), электронное облако атома водорода «размазано». Большая часть облака сосредоточена в сфере радиуса первой боровской орбиты атома водорода, но некоторая конечная часть электронного облака находится за пределами этой сферы на сколь угодно большом расстоянии от ядра. Правда, по мере удаления от ядра плотность электронного облака падает очень быстро, по экспоненциальному закону, но тем не менее некоторая доля этого облака может находиться даже в области, в которой полная энергия меньше потенциальной (в области отрицательной кинетической энергии).

Этот вывод является чрезвычайно существенным для квантовой механики. Он позволяет объяснить такое важное для понимания химической связи явление, как «туннельный эффект» — прохождение частицы через потенциальный барьер. В классической механике не представляется возможным, чтобы частица, локализованная в потенциальной яме, могла перейти в другую потенциальную яму через разделяющий эти ямы потенциальный барьер.

В квантовой механике частица не локализована в одной точке, соответствующей потенциальной яме — минимуму энергии, а «размазана» вследствие своей волновой природы по всему пространству. Благодаря этому частица использует одновременно все потенциальные ямы — просачивается через барьеры. Вероятность просачивания, т. е. время установления такого состояния, когда частица находится вне данной потенциальной ямы, существенно зависит от высоты и ширины барьера и массы частицы. Для макро-частиц вероятность туннельного эффекта ничтожно мала, для микро-частиц — электронов — просачивание через потенциальный барьер весьма вероятно и играет существенную роль в атомных и молекулярных системах.

Уравнение (4) может быть переписано в виде:

$$E\Psi = \left(-\frac{\Delta}{2} + U\right)\Psi, \quad (9)$$

или в сокращенной, операторной форме:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (10)$$

где $H = \left(-\frac{\Delta}{2} + U\right)$ представляет собой оператор энергии системы*.

Умножив обе части уравнения (9) на Ψ и проинтегрировав по всей области изменения переменных, мы получаем

$$E = - \int \Psi \cdot \frac{\Delta}{2} \Psi d\tau + \int \Psi U \Psi d\tau. \quad (11)$$

Здесь $d\tau = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dz_1 \cdot dx_2 \dots$. Мы получили выражение для полной энергии системы в виде суммы двух членов.

Второй член можно трактовать как потенциальную энергию системы. Мы можем переписать этот член в виде

$$U = \int U \Psi^2 d\tau. \quad (12)$$

Таким образом, потенциальная энергия вычисляется в квантовой механике так же, как и в классической, то есть как потенциал поля, умноженный на плотность электронов.

Первый член формулы (11) представляет, следовательно, кинетическую энергию T :

$$T = - \int \Psi \frac{\Delta}{2} \Psi d\tau. \quad (13)$$

Определение кинетической энергии в квантовой механике принципиально отлично от классического и отражает специфику квантовой механики. По определению кинетическая энергия минимальна при равномерном распределении электронной плотности, так как в этом случае

$$\Psi = \text{const}; \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = 0; \quad T = 0. \quad (14)$$

Классическая механика не может объяснить, почему электрон не падает на ядро. Потенциальная энергия электрона уменьшается по мере приближения его к ядру. Соответственно этому, наиболее устойчивым состоянием системы, с точки зрения классической механики, является то состояние, когда координаты электрона и ядра совпадают.

В квантовой механике кинетическая энергия очень быстро растет по мере приближения электрона к ядру. Наглядно можно представить, что когда плотность электрона в какой-либо точке возрастает, градиент Ψ в этой точке повышается и, соответственно, растет кинетическая, а следовательно, и полная энергия системы.

Рост кинетической энергии с увеличением плотности обуславливает тенденцию электрона к размазыванию. Наличие поля препятствует равномерному распределению электронной плотности.

Устойчивое состояние системы соответствует некоторому оптимальному распределению электронной плотности, в зависимости от соотношения потенциальной и кинетической энергии.

Распределение электронной плотности, а следовательно, и описывающая состояние системы Ψ -функция выбираются такими, что система имеет минимальную энергию, т. е. находится в устойчивом состоянии.

Уравнение Шрёдингера эквивалентно вариационной задаче — отысканию Ψ -функции, обращающей полную энергию системы E в минимум:

$$\delta E = 0, \quad (15)$$

* Напомним, что оператором называется символ, показывающий, какие операции надо произвести над функцией.

или по уравнению (10):

$$\delta \int \Psi H \Psi d\tau = 0$$

при условии

$$\int \Psi^2 d\tau = 1. \quad (16)$$

Следовательно, вместо уравнения Шрёдингера можно решать вариационную задачу — выбор такого распределения электронной плотности Ψ^2 для электронов в поле U , чтобы

$$\delta E = \delta \int \Psi \left[-\frac{\Delta}{2} + U \right] \Psi d\tau = 0$$

при условии

$$\int \Psi^2 d\tau = 1. \quad (17)$$

При решении вариационной задачи мы получим значение E для самого низшего уровня и Ψ -функцию, описывающую состояние системы.

II

Сформулировав таким образом принципиальные основы квантовой механики, мы можем перейти теперь к основной задаче квантовой химии — к решению уравнения Шрёдингера для молекулярной системы. Любая молекулярная система является системой из многих электронов, и изучение свойств молекулярных систем сводится в квантовой механике к решению многоэлектронных проблем. Обобщение уравнения (1) приводит нас сразу к уравнению Шрёдингера для многоэлектронной системы:

$$\sum_i \frac{1}{m_i} \Delta_i \Psi + \frac{8\pi^2}{h} (E - U) \Psi = 0, \quad (15)$$

или в единицах Гартри:

$$\sum_i \Delta_i \Psi + 2(E - U) \Psi = 0, \quad (16)$$

где Δ_i — оператор Лапласа:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

по координатам i -той частицы; m_i — масса i -той частицы. Суммирование производится по всем i -частицам.

Решением этого уравнения являются некоторые функции координат частиц

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots)$$

Квадрат функции Ψ^2 (или, точнее, произведение $\Psi\Psi^*$) передает вероятность того, что одновременно первая частица имеет координаты x_1, y_1, z_1 , вторая частица имеет координаты x_2, y_2, z_2 и т. д.

Ядра в молекуле считаются закрепленными.

Из этого уравнения можно найти полную энергию системы E как функцию межъядерных расстояний и Ψ -функцию, описывающую состояние электронов. Однако наше описание состояния электронов не является еще полным, так как помимо движения в пространстве электрон обладает так называемым спином (моментом количества движения электрона вокруг «собственной оси»). Полная волновая функция Φ описывает как положение электрона в пространстве, так и его спин. Приблизительно можно произвести разделение переменных, если предположить, что движение электрона в пространстве независимо от спинного движения. В этом случае

$$\Phi = \Psi(x, y, z) \cdot S. \quad (17)$$

где Ψ — функция, удовлетворяющая обычному уравнению Шрёдингера, а S — спинфункция*.

Симметричность оператора H в отношении электронов определяет симметрические свойства Ψ -функции. Как уже указывалось выше, Ψ^2 представляет собой плотность облака в данной точке. В силу неразличимости электронов необходимо понять, что плотность Ψ^2 не изменяется, когда два или больше электронов меняются местами:

$$\Psi^2(x_1, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_l) = \Psi^2(x_1, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_l). \quad (18)$$

Следовательно, Ψ^2 всегда симметрично по отношению к перестановке электронов.

Из (18) следует, что

$$\Psi_{ik} = \pm \Psi_{ki}, \quad (19)$$

то есть Ψ -функции могут быть или симметричными или антисимметричными (изменяющими знак при перестановке электронов).

Нам необходимо учесть теперь чрезвычайно важный для химии принцип Паули. Принцип Паули запрещает те состояния, в которых одновременно более чем один электрон имеет один и те же пространственные координаты и один и тот же спин. Принцип Паули нельзя учесть, наложив какие-либо условия на функцию Ψ , так как она зависит только от пространственных координат электрона, и мы должны воспользоваться полной волновой функцией Φ , хотя мы и не знаем уравнения для Φ -функции для многоэлектронной проблемы. Для удовлетворения принципа Паули мы потребуем, чтобы полная волновая функция системы Φ обращалась тождественно в нуль, когда два электрона оказываются в одном и том же состоянии. Это требование эквивалентно требованию антисимметрии полной Φ -функции.

Антисимметричная Φ -функция меняет знак на обратный при перестановке двух электронов:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_k, \dots, x_l) = -\Phi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_i, \dots, x_l). \quad (20)$$

Если i -тый и k -тый электроны находятся в одном и том же состоянии, то их перестановка не изменяет состояния системы, и Φ -функция должна оставаться равной самой себе. Функция, удовлетворяющая этим условиям, т. е. меняющая знак на обратный, оставалась равной самой себе, тождественно равна нулю

$$\Phi \equiv 0. \quad (21)$$

Таким образом, требование антисимметрии Φ -функции по отношению к перестановке электронов является математической формулировкой принципа Паули, тогда как Ψ -функция может быть как симметрична, так и антисимметрична, без противоречия с принципом Паули.

Так как

$$\Phi = \Psi \cdot S,$$

* Спинфункции электрона зависят от спинкоординат τ . Выражение $\alpha^2(\tau)$ означает вероятность того, что проекция спина электрона на некоторую ось равна τ . Ввиду того что проекция спина электрона может принимать только два значения

$$+1/2 \text{ и } -1/2,$$

мы вводим две спинфункции α и β , определенные следующими условиями:

$$\alpha^2(+1/2) = 1; \quad \alpha^2(-1/2) = 0; \quad \beta^2(+1/2) = 0; \quad \beta^2(-1/2) = 1.$$

Как видно из определения, функция α описывает те состояния электрона, в которых проекция его спина равна $+1/2$, а функция β — те состояния, в которых проекция спина равна $-1/2$.

Спинфункции удовлетворяют требованиям нормировки и ортогональности:

$$\alpha^2(+1/2) + \alpha^2(-1/2) = 1; \quad \beta^2(+1/2) + \beta^2(-1/2) = 1; \quad \alpha(+1/2) \cdot \beta(+1/2) + \alpha(-1/2) \cdot \beta(-1/2) = 0.$$

В нашем приближении спинпеременные не входят в оператор энергии, следовательно, мы пренебрегаем в энергии членом, соответствующим магнитному взаимодействию. Это пренебрежение вносит неточность того же порядка, что и пренебрежение связью орбитального и спинного движения.

то антисимметричная Φ -функция может быть образована двумя способами. Φ -функция может быть антисимметрична, если Ψ -функция антисимметрична, а спинфункция симметрична (на языке теории Бора это означает, что два электрона имеют параллельные спины, но находятся на разных орбитах), или если Ψ -функция симметрична, а спинфункция антисимметрична (т. е. два электрона находятся на одной орбите, но их спины антипараллельны).

Точное решение уравнения Шрёдингера в большинстве случаев практически невозможно. Поэтому мы переходим к изложению элементов приближенного метода решения уравнения Шрёдингера, так называемой «теории возмущений».

Перепишем уравнение Шрёдингера в операторной форме

$$H\Psi = E\Psi. \quad (22)$$

Предположим, что существует система, оператор энергии которой H_0 мало отличается от оператора H и для которой уравнение Шрёдингера («нулевое приближение»)

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (23)$$

может быть легко разрешено. Решением этого уравнения являются собственные функции Ψ_0 нулевого приближения и собственные значения оператора энергии E_0 .

Для простоты примем сначала, что наше нулевое приближение не вырождено, т. е. каждому значению E_0 соответствует только одна Ψ_0 -функция. Мы предположили, что оператор энергии интересующей нас системы H мало отличается от оператора H_0 и, следовательно, может быть представлен в виде

$$H = H_0 + h, \quad (24)$$

где h — малый член, так называемый оператор возмущения, усложняющий задачу.

В силу малости h мы можем предположить, что функции нулевого приближения Ψ_0 не изменяются при переходе от нулевого приближения к нашей задаче. Это эквивалентно пренебрежению деформацией электронного облака в поле h . Энергия же системы отличается от энергии нулевого приближения энергией взаимодействия с полем h . Подставив в (22) вместо H его значение из (24), умножив обе части полученного уравнения на Ψ и проинтегрировав по всему бесконечному пространству, мы получим для энергии системы

$$E = E_0 + \int \Psi^* h \Psi d\tau, \quad (25)$$

где $\int \Psi^* h \Psi d\tau$ — энергия взаимодействия с полем h .

Если нулевое приближение вырождено, т. е. одному значению энергии соответствуют несколько собственных функций

$$\Psi_0, \Psi_{0_1}, \dots, \Psi_{0_k},$$

то в силу линейности уравнения Шрёдингера решением нулевого приближения будет также любая линейная комбинация функций $\Psi_0, \Psi_{0_1}, \dots, \Psi_{0_k}$.

$$\Psi_0 = \sum_{i=1}^k c_i \Psi_{0_i}, \quad (26)$$

где коэффициенты c_i , вообще говоря, произвольны.

При наложении возмущения h коэффициенты c_i перестают быть произвольными и выбираются такими, чтобы энергия системы была минимальной. Теория возмущений эквивалентна вариационной задаче — выбору наиболее устойчивого состояния системы варьированием параметров c_i .

Если нулевое приближение двукратно вырождено, то значению E_0 соответствуют две функции Ψ_{0_1} и Ψ_{0_2} . Как указано выше, решением нулевого приближения будет также линейная комбинация этих функций

$$\Psi_0 = c_1 \Psi_{0_1} + c_2 \Psi_{0_2}. \quad (27)$$

Предположив, что функция, описывающая состояние нашей системы, также имеет вид

$$\Psi = c_1 \Psi_{0_1} + c_2 \Psi_{0_2}, \quad (28)$$

будем отыскивать такую функцию этого вида, чтобы энергия системы была минимальной:

$$\delta \int \Psi H \Psi d\tau = 0, \quad (29)$$

при условии

$$\int \Psi^2 d\tau = 1,$$

или

$$\delta \int (\Psi H \Psi - E \Psi^2) d\tau = 0.$$

Подставив в (29) значение Ψ из (28), мы получим новую запись вариационной задачи

$$\delta \int [(c_1 \Psi_{0_1} + c_2 \Psi_{0_2}) \cdot H (c_1 \Psi_{0_1} + c_2 \Psi_{0_2}) - E (c_1 \Psi_{0_1} + c_2 \Psi_{0_2})^2] d\tau = 0. \quad (30)$$

Введем обозначения

$$H_{11} = \int \Psi_{0_1} \cdot H \Psi_{0_1} \cdot d\tau, \quad (31)$$

$$H_{22} = \int \Psi_{0_2} \cdot H \Psi_{0_2} \cdot d\tau, \quad (31')$$

$$H_{12} = \int \Psi_{0_1} \cdot H \Psi_{0_2} d\tau = H_{21} = \int \Psi_{0_2} \cdot H \Psi_{0_1} d\tau, \quad (31'')$$

$$S_{12} = \int \Psi_{0_1} \Psi_{0_2} d\tau. \quad (31''')$$

После элементарных алгебраических преобразований, учтя, что

$$\int \Psi_{0_1}^2 d\tau = \int \Psi_{0_2}^2 d\tau = 1, \quad (32)$$

мы сможем переписать (30) в виде

$$\delta [c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12} - E (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12})] = 0, \quad (33)$$

или сокращенно

$$\delta I = 0, \quad (34)$$

где

$$I = c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12} - E (c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 S_{12}).$$

I обратится в минимум, когда частные производные $\frac{\partial I}{\partial c_i}$ будут равны нулю:

$$\frac{\partial I}{\partial c_1} = 2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12} - 2Ec_1 - 2Ec_2 S_{12} = 0, \quad (35)$$

$$\frac{\partial I}{\partial c_2} = 2c_2 H_{22} + 2c_1 H_{12} - 2Ec_2 - 2Ec_1 S_{12} = 0; \quad (35')$$

или:

$$c_1 (H_{11} - E) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0, \quad (36)$$

$$c_1 (H_{12} - ES_{12}) + c_2 (H_{22} - E) = 0. \quad (36')$$

Мы получили два однородных уравнения для c_1 и c_2 .

Условием наличия нетривиальных * решений системы однородных уравнений является равенство нулю детерминанта из коэффициентов при неизвестных

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (37)$$

Раскрывая этот детерминант, мы получим уравнение для E , так называемое «вековое уравнение»

$$(H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12} - ES_{12})^2 = 0, \quad (38)$$

$$H_{11} \cdot H_{22} - E(H_{11} + H_{22}) + E^2 - H_{12}^2 + 2H_{12}ES_{12} - E^2S_{12}^2 = 0, \quad (39)$$

$$E^2(1 - S_{12}^2) + E(2H_{12}S_{12} - H_{11} - H_{22}) - H_{12}^2 + H_{11}H_{22} = 0. \quad (40)$$

При $H_{11} = H_{22}$ решение этого уравнения будет иметь вид:

$$E = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S_{12}}. \quad (41)$$

При трехкратно вырожденном нулевом приближении мы получим аналогичным образом вековое уравнение третьей степени

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - E & H_{23} - ES_{23} \\ H_{13} - ES_{13} & H_{23} - ES_{23} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (42)$$

В общем случае, при n -кратном вырождении нулевого приближения вековое уравнение будет n -й степени и может быть записано в символическом виде

$$|H_{ik} - ES_{ik}| = 0, \quad (43)$$

причем при

$$\begin{aligned} i = k & \quad S = 1, \\ i \neq k & \quad S = S_{ik}. \end{aligned}$$

Вековое уравнение (37) может быть преобразовано, если воспользоваться выражением (24) для оператора H . Подставив это выражение в (31—31''), мы получим

$$H_{11} = \int \Psi_{01}(H_0 + h) \Psi_{01} d\tau = E_0 + \int \Psi_{01} \cdot h \Psi_{01} d\tau = E_0 + h_{11}, \quad (44)$$

$$H_{22} = E_0 + h_{22}, \quad (44)$$

$$H_{12} = \int \Psi_{01}(H_0 + h) \Psi_{02} d\tau = E_0 S_{12} + \int \Psi_{01} h \Psi_{02} d\tau = E_0 S_{12} + h_{12}. \quad (44')$$

Обозначив разность $E - E_0$, т. е. энергию возмущения через ε

$$\varepsilon = E - E_0, \quad (45)$$

и воспользовавшись обозначениями (44—44''), мы получим вековое уравнение в виде

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon & h_{12} - S_{12}\varepsilon \\ h_{12} - S_{12}\varepsilon & h_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (45')$$

откуда непосредственно может быть найдена энергия возмущения.

* То есть неравных тождественно нулю.

Из уравнений (36—36') следует, что

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{h_{12} - \varepsilon S_{12}}{h_{11} - \varepsilon}. \quad (47)$$

Таким образом, определив энергию возмущения, из (37) мы найдем коэффициенты c_1 и c_2 и функцию, описывающую состояние системы.

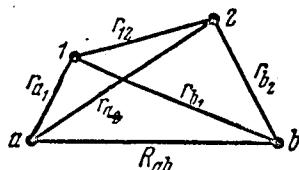
Применим разобранный нами метод к решению уравнения Шрёдингера для молекулы водорода H_2 . Эта задача была решена впервые Гейтлером и Лондоном в 1927 г.

Молекула H_2 является системой из двух электронов, каждый из которых движется в поле двух протонов и второго электрона.

Потенциал поля будет иметь следующий вид (в единицах Гартри):

$$U = -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \pm \frac{1}{R_{ab}}, \quad (48)$$

где r_{a1} и r_{b1} — соответствующие расстояния первого электрона до ядер атомов a и b ; r_{a2} и r_{b2} — имеет тот же смысл для второго электрона; r_{12} — расстояние между первым и вторым электронами, а R_{ab} — расстояние между ядрами атомов a и b .



Нетрудно составить уравнение Шрёдингера для этой проблемы

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi \pm 2 \left(E \pm \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R_{ab}} \right) \psi = 0, \quad (49)$$

ли в операторной форме

$$H\psi = E\psi, \quad (50)$$

где

$$H = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}}.$$

Нулевым приближением для этой задачи является система из двух разединенных атомов водорода.

При больших расстояниях между ядрами практически уже при $R > a_0$ в операторе энергии системы пропадают члены, соответствующие взаимодействию между электронами и между ядрами и взаимодействию электрона первого атома с ядром второго атома и электрона второго атома с ядром первого атома.

Функцией системы в этом случае будет просто произведение функций электронов в отдельных атомах водорода.

$$\psi = \psi_a^{(1)} \cdot \psi_b^{(2)}, \quad (51)$$

где $\psi_a^{(1)}$ и $\psi_b^{(2)}$ — водородные функции.

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a}. \quad (52)$$

При малых расстояниях между ядрами электроны получают возможность использовать обе потенциальные ямы — 4 каждого из ядер, т. е. просочиться через разбедающий их потенциальный барьер. Благодаря туннельному

эффекту система из двух атомов водорода будет двукратно вырожденной — две Ψ -функции (а именно $\Psi_a^{(1)}\Psi_b^{(2)}$ и $\Psi_b^{(1)}\Psi_a^{(2)}$) будут энергетически равноценными, и функция, описывающая состояние системы, может быть записана в виде

$$\Psi = c_1 \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} + c_2 \Psi_b^{(1)} \Psi_a^{(2)}. \quad (53)$$

Из симметрии оператора взаимодействия $-\frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}}$ для функции $\Psi_a^{(1)}\Psi_b^{(2)}$ или оператора $-\frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}}$ для функции $\Psi_b^{(1)}\Psi_a^{(2)}$ по отношению к обоим электронам легко вывести, что

$$h_{11} = h_{22}. \quad (54)$$

Из (46), воспользовавшись соотношением (54), мы получаем вековое уравнение для этой системы

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon & h_{12} - S\varepsilon \\ h_{12} - S\varepsilon & h_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0; \quad (55)$$

откуда следует, что

$$(h_{11} - \varepsilon)^2 = (h_{12} - S\varepsilon)^2, \quad (56)$$

$$h_{11} - \varepsilon = \pm (h_{12} - S\varepsilon), \quad (57)$$

$$\varepsilon(1 \mp S) = h_{11} \mp h_{12}, \quad (58)$$

$$\varepsilon = \frac{h_{11} \pm h_{12}}{1 \pm S}. \quad (59)$$

Мы получили два значения для энергии взаимодействия двух атомов водорода. Наибольшее из этих значений соответствует устойчивому состоянию системы и равно энергии диссоциации молекулы водорода на атомы в основном состоянии (1s).

Из решения уравнения (55) мы легко найдем, что

$$c_1/c_2 = \pm 1,$$

или

$$c_1 = \pm c_2. \quad (60)$$

Полная энергия молекулы водорода

$$E = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 \pm S}. \quad (61)$$

Таким образом, мы имеем два возможных состояния молекулы водорода*

$$\Psi = 1/N (\Psi_a^{(1)}\Psi_b^{(2)} \pm \Psi_b^{(1)}\Psi_a^{(2)}), \quad (62)$$

или, если мы воспользуемся значением Ψ для атома водорода:

$$\Psi = 1/N (e^{-r_{a_1}} e^{-r_{b_2}} \pm e^{-r_{b_1}} e^{-r_{a_2}}). \quad (63)$$

Квадрат этой функции, представляющий собой плотность электронного облака, будет равен:

$$\Psi^2 = \frac{1}{N^2} \left\{ e^{-2(r_{a_1} + r_{b_2})} + e^{-2(r_{a_2} + r_{b_1})} \pm 2e^{-(r_{a_1} + r_{b_1} + r_{a_2} + r_{b_2})} \right\}. \quad (64)$$

Первый и второй члены представляют собой наложение сферических плотностей, соответствующих пребыванию электронов у ядер, третий член изображает так называемое обменное эллиптическое облако.

* Мы можем положить S равным 1, так как функция Ψ нормирована — $1/N$ обозначает нормирующий множитель.

При $c_1 = c_2$ это облако накладывается на сферические плотности и создает максимальную плотность электрона между ядрами. Это повышает устойчивость системы и атомы водорода образуют молекулу.

При $c_1 = -c_2$ в тех точках, для которых

$$r_{a_1} = r_{b_1},$$

$$r_{a_2} = r_{b_2},$$

то есть в плоскости симметрии, плотность электронов равна нулю. В этом случае атомы водорода отталкиваются*.

В чем же состоит специфичность квантовой механики, позволяющая объяснить явление химической связи, необъяснимое на основе представлений классической механики?

Мы уже указали, что существенным для химической связи является, во-первых, туннельный эффект, благодаря которому наряду с состоянием $\psi_1 = \psi_a^{(1)} \cdot \psi_b^{(2)}$ возникает состояние $\psi_2 = \psi_a^{(2)} \cdot \psi_b^{(1)}$, и, во-вторых, то обстоятельство, что при наложении двух состояний электронная плотность не получается простым суммированием плотностей, а возникает дополнительное обменное облако, обуславливающее связь или отталкивание.

Легко найти физическую аналогию этому явлению. Явление интерференции света также обусловлено тем, что мы вместо интенсивностей двух лучей ψ_1^2 и ψ_2^2 складываем их амплитуды ψ_1 и ψ_2 , благодаря чему интенсивность суммарного луча делается равной

$$\psi^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 \pm 2\psi_1\psi_2. \quad (65)$$

Как видно из уравнения (65), интенсивность суммарного луча не равна сумме интенсивностей интерферирующих лучей, а может быть усилена или ослаблена в зависимости от разности хода интерферирующих лучей.

Эта аналогия с волновой оптикой позволяет нам утверждать, что причиной химической связи являются волновые свойства электрона.

Волновые свойства электрона проявляются в волновом характере уравнения Шрёдингера, в том, что оно линейно в отношении функции ψ и ее производных.

В силу линейности уравнения Шрёдингера его решением является сумма решений

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (66)$$

причем, как в оптике, мы складываем не плотности электронных облаков отдельных состояний, а волновые функции.

Сосуществование — резонанс или суперпозиция различных состояний — возможно также в силу волновых свойств электрона. Благодаря этим свойствам электрон может просочиться через барьер, разделяющий потенциальные ямы. Так, в атомах происходит обмен электронами между разными энергетическими уровнями атома; в молекулах происходит резонанс, т. е. обмен электронов между энергетическими уровнями разных атомов.

Резонанс всегда понижает энергию. При сосуществовании нескольких возможных состояний, энергия системы ниже энергии самого низшего состояния.

Вернемся к исследованию полученных нами функций, описывающих состояние молекулы водорода.

Для случая связи мы получили функцию

$$\psi_+ = 1/N \left\{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} + \psi_a^{(2)} \psi_b^{(1)} \right\}, \quad (67)$$

* По существу, квантово-механическое отталкивание представляет собой вид химической связи.

симметричную по отношению к обмену координат электронов; для случая отталкивания — функцию

$$\psi_- = \frac{1}{N} \left\{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} - \psi_a^{(2)} \psi_b^{(1)} \right\}, \quad (68)$$

антисимметричную по отношению к обмену координат электронов.

По принципу Паули полная волновая функция Φ должна быть антисимметрична. Следовательно, мы должны погребовать, от спинфункции, чтобы она была антисимметрична в случае связи и симметрична в случае отталкивания.

Антисимметричная спинфункция может быть образована только одним способом

$$S_+ = \alpha^{(1)} \beta^{(2)} - \alpha^{(2)} \beta^{(1)}, \quad (69)$$

тогда как симметричная спинфункция может быть образована тремя способами:

$$\left. \begin{aligned} S_- &= \alpha^{(1)} \beta^{(2)} + \alpha^{(2)} \beta^{(1)}, \\ S_- &= \alpha^{(1)} \alpha^{(2)}, \\ S_- &= \beta^{(1)} \beta^{(2)}. \end{aligned} \right\} \quad (70)$$

Очевидно, что первое состояние — притяжение — будет синглетным, а второе — отталкивание — триплетным при сближении двух атомов водорода, т. е. вероятности образования молекулы или отталкивания атомов будут относиться, как 1:3. Соответственно этому стерический фактор для кинетики рекомбинации атомов водорода будет равен $1/4$.

Рассмотрим, как расположены спины электронов в случае связи и отталкивания. Как видно из (69), для возникновения молекулы необходимо, чтобы суммарный спинмомент и его проекция m_S были равны 0. Это осуществляется антипараллельной установкой спинов электронов $\uparrow\downarrow$.

В случае отталкивания спины расположены параллельно $\uparrow\uparrow$, суммарный спинмомент равен 1 и имеет три проекции (соответственно трем возможностям осуществления этого состояния):

$m_S = +1$ (это состояние описывается функцией $\alpha^{(1)} \alpha^{(2)}$),

$m_S = 0$ (это состояние описывается функцией $\alpha^{(1)} \beta^{(2)} + \alpha^{(2)} \beta^{(1)}$),

и $m_S = -1$ (это состояние описывается функцией $\beta^{(1)} \beta^{(2)}$).

Мы установили таким образом, что для явления химической связи необходимо, чтобы спины связывающих электронов были антипараллельны. Можно дать грубую физическую трактовку этому требованию, если предположить, что два связывающих электрона находятся в одной квантовой ячейке. По принципу Паули, электроны с параллельными спинами не могут находиться в одной ячейке, тогда как электроны с антипараллельными спинами могут находиться в одной ячейке и осуществлять связь.

До сих пор, когда мы связывали функцию Ψ_+ с состоянием связи, а функцию Ψ_- — с состоянием отталкивания, мы основывались на интуитивных предположениях о том, что увеличение плотности электронов между ядрами дает связь, а уменьшение плотности — отталкивание. Теперь мы сможем доказать это строго, вычислив интегралы H_{11} и H_{12} , определяющие энергию молекулы водорода.

По определению:

$$H_{11} = \int \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} \left[-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right] \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} d\tau_1 d\tau_2. \quad (71)$$

Функции Ψ_a и Ψ_b удовлетворяют уравнению Шредингера для атома водорода

$$\left\{ \begin{aligned} \left[-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} \right] \Psi_a^{(1)} &= E_0 \Psi_a^{(1)} \\ \left[-\frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{b_2}} \right] \Psi_b^{(2)} &= E_0 \Psi_b^{(2)} \end{aligned} \right\}, \quad (72)$$

где E_0 — энергия атома водорода в основном состоянии. Воспользовавшись соотношениями (72), мы получаем*, что

$$H_{11} = 2E_0 + \int \left[-\frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}} \right] \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 + Q. \quad (73)$$

Через Q мы обозначаем так называемый кулоновский интеграл — электростатическое взаимодействие электронов с ядрами и электронов и ядер между собой в том случае, когда электроны остаются на своих орбитах. Интеграл

$\int \frac{\Psi_a^{(1)}}{r_{b_1}} d\tau_1$ представляет собой притяжение электрона атома a к ядру b , интеграл $\int \frac{\Psi_b^{(2)}}{r_{a_2}} d\tau_2$ — притяжение электрона атома b к ядру a , член $\frac{1}{R_{ab}}$ соответствует отталкиванию ядер, а член $\int \frac{\Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$ — отталкиванию электронов.

Энергия кулоновского взаимодействия составляет 14% энергии связи. Из соображений симметрии следует, что

$$H_{22} = H_{11} = 2E_0 + Q. \quad (74)$$

Наиболее важным является для нас интеграл H_{12} . По определению:

$$\begin{aligned} H_{12} = \int \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} \left[-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right] \cdot \\ \cdot \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(1)} d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 \int \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(1)} \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(2)} d\tau_1 d\tau_2 + \\ + \int \left[-\frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right] \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(1)} \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(2)} d\tau_1 d\tau_2 = 2E_0 S_{12} + A. \end{aligned} \quad (75)$$

В (75) A обозначает обменный интеграл, не имеющий классического аналога, соответствующий взаимодействию электронов обменного облака с ядрами и между собой.

Подставим полученные нами значения H_{11} и H_{12} в вековое уравнение для нашей проблемы:

$$(H_{11} - E)^2 = (H_{12} - ES_{12})^2; \quad (76)$$

$$(2E_0 + Q - E)^2 = [(2E_0 - E)S_{12} + A]^2; \quad (77)$$

$$2E_0 + Q - E = \pm (A + 2E_0 S_{12} - ES_{12}). \quad (78)$$

Из (78) следует, что

$$E = \frac{2E_0 + Q \pm (2E_0 S_{12} + A)}{1 \pm S_{12}} = 2E_0 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S_{12}}. \quad (79)$$

* E_0 можно вынести за знак интеграла как постоянную величину. а $\int \Psi_a^{(1)} d\tau = 1$ — в силу условия нормировки.

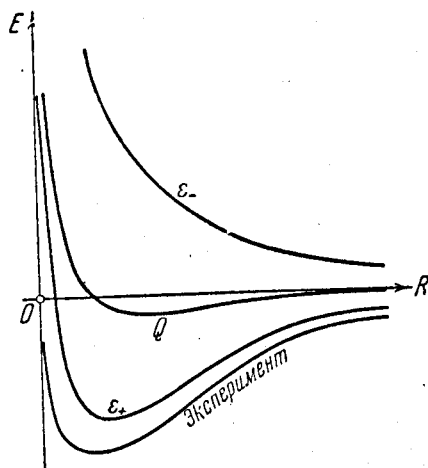
При вычислении оказывается, что обменный интеграл значительно превосходит кулоновский интеграл по абсолютной величине и что обменный интеграл для молекул всегда отрицателен. Следовательно, энергия системы будет наиболее низкой при верхних знаках в формуле (79), т. е. при $c_1 = + c_2$, что и соответствует притяжению. Из (79) следует, что энергия диссоциации молекулы H_2 на атомы* — энергия связи $H-H$ равна

$$E_+ = \frac{Q + A}{1 + S_{12}}. \quad (80)$$

Энергия отталкивания двух атомов водорода:

$$E_- = \frac{Q - A}{1 - S_{12}}. \quad (81)$$

Интегралы Q и A , а следовательно, и E являются функциями межъядерного расстояния R . На рисунке 1 нанесены значения E_+ и E_- как функций R



по расчету Гейтлера и Лондона и отдельно дана энергия кулоновского взаимодействия Q и экспериментальная потенциальная кривая молекулы H_2 .

Устойчивое равновесное состояние системы соответствует значениям R_0 и E_0 на кривой, выражающей E как функцию от R .

В расчете Гейтлера и Лондона, улучшенном Сугнура**, были получены значения $E = 3.14 \text{ eV}$ и $R = 1.6$ атомных единиц. Эти значения еще далеки от опытных значений: $E = 4.70 \text{ eV}$ и $R = 1.4$ атомн. единиц. (Значение E исправлено на нулевую энергию). Однако историческая роль работы Гейтлера и Лондона состоит не в вычислении энергии связи H_2 , а в том, что они показали, за счет какого эффекта (квантово-механического обмена) может возникнуть химическая связь. Расчет Гейтлера и Лондона был произведен в «нулевом приближении» — в предположении о том, что электронные функции атомов водорода не изменяются при образовании молекулы. В действи-

* При сравнении с экспериментальным значением энергии диссоциации H_2 следует учесть нулевую энергию $\frac{h\nu}{2}$, так как в расчете мы получаем

величину E_+ , а в опыте $D = E_+ - \frac{h\nu}{2}$.

** Сугнура вычислил интеграл $\int \frac{\psi_a^{(1)} \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \psi_b^{(2)}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2$, который был только оценен в цитированной выше работе Гейтлера и Лондона.

тельности имеет место поляризация электронного облака одного атома в поле другого, возникновение ионных состояний (когда оба электрона находятся у одного из атомов) и т. д. В многочисленных работах, последовавших за работой Гейтлера и Лондона, были учтены эти эффекты. Ванг ввел дополнительный параметр варьирования — константу экранирования заряда Z , представив водородные функции в виде e^{-Zr} . При этом получил:

$$\begin{aligned}
 E &= 3,76 \text{ eV}, \\
 R &= 1,42 \text{ ат. ед.}, \\
 Z &= 1,17.
 \end{aligned}$$

Розен с учетом экранирования и поляризации получил:

$$[\Psi_H = e^{-Zr} (1 + \alpha z)]; \quad E = 4,02 \text{ eV} \text{ и } R = 1,42 \text{ ат. ед.}$$

Вейнбаум ввел ионные состояния $H^+ H^-$ и $H^- H^+$ с коэффициентом c , т. е. записал волновую функцию молекулы водорода в виде

$$\Psi = \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} + \Psi_a^{(2)} \Psi_b^{(1)} + c [\Psi_a^{(1)} \Psi_a^{(2)} + \Psi_b^{(1)} \Psi_b^{(2)}],$$

получил с учетом экранирования и поляризации

$$E = 4,10 \text{ eV}, \quad R = 1,43 \text{ ат. ед.} \quad (c = 0,175).$$

Дальнейшее улучшение было внесено в расчет молекулы H_2 работами Джемса и Кулиджа. Они учли существование внутренних ван-дер-ваальсовых сил между электронами. Отталкивание электронов, понижающее устойчивость системы, будет наименьшим при максимальном расстоянии между электронами, и поэтому электроны стремятся двигаться по своим орбитам «в такт». В точном расчете Джемса и Кулиджа варьировали 13 параметров и получили для энергии связи H_2 значение $E = 4,697 \text{ eV}$, в полном согласии с опытными спектроскопическими данными. Расчет Джемса и Кулиджа показывает принципиальную возможность расчета энергии любых химических соединений и подтверждает правильность основных предположений квантовой химии.

Подводя итоги, мы можем сказать, что квантовая химия дает физическое обоснование теории электронных пар Льюиса, согласно которой гомеополарная химическая связь обусловлена двумя неспаренными электронами, по одному от каждого атома.

Гомеополарная валентность атома равна, следовательно числу имеющихся у него неспаренных электронов.