

О ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВАХ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ*

Н. Д. Соколов (Москва)

ВВЕДЕНИЕ

До появления квантовой механики обоснованной физической теории химической связи не существовало. Однако химики, основываясь на анализе и обобщениях экспериментального материала, довольно близко подошли к правильному пониманию химических свойств и строения молекул. В работах русской классической химической школы мы находим основы структурной теории Бутлерова, плодотворные идеи Менделеева о влиянии свойств атомов на химические свойства молекул, идеи Марковникова о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, глубокие исследования Меншуткина по кинетике химических реакций и многое другое, определившее дальнейшее развитие не только отечественной теоретической химии, но и зарубежной. В частности, учение о мезомерии по существу представляет собой развитие идей Бутлерова и Марковникова о взаимном влиянии атомов в молекулах и конкретизацию этих идей на основе электронных представлений.

С появлением квантовой механики теория химической связи получила физическое обоснование, дальнейшую конкретизацию и развитие.

Квантовая механика чрезвычайно содействовала прогрессу всей теоретической химии и дала возможность установить ряд фундаментальных положений учения о строении вещества. Только на основе квантовой механики стало возможным дать полное физическое обоснование периодической системы элементов Менделеева. Квантовая механика в значительной степени способствовала установлению связи химических свойств атомов и молекул с их физическими, в особенности оптическими, свойствами, что дало мощный толчок развитию теории валентности. Квантовая механика открыла «нулевую энергию» электронов и атомов, которые, как оказалось, не прекращают своего движения даже при абсолютном нуле температуры, что играет существенную роль во всех атомных процессах. Только на основе квантовой механики стал возможным теоретический расчет химических равновесий и абсолютных скоростей химических реакций.

Наконец, квантовая механика решила один из наиболее фундаментальных вопросов химии — вопрос о природе химической связи. Основные результаты, полученные квантовой механикой в этой области, сводятся к следующему:

1. Выяснена природа сил, обуславливающих образование молекулы. Установлено, что для химического взаимодействия заметную роль играют только электрические силы. Таким образом, был выяснен физический смысл «черточки валентности» классической структурной химии. На примере молекулы водорода показано, что в принципе при помощи квантовой механики можно рассчитать любую молекулу.

2. Получило объяснение одно из наиболее замечательных свойств химических связей — их способность к «насыщению». Выяснена природа отталкивания атомов с заполненными внешними электронными

* Статья печатается в порядке обсуждения.

оболочками, а также природа энергии активации бимолекулярных реакций.

3. Дано качественное объяснение направленности валентностей, что имеет существенное значение для стереохимии.

4. Квантовая механика способствовала выяснению физической природы отклонений от аддитивной схемы органической химии и выяснению законов взаимного влияния атомов в химических соединениях. Было дано обоснование представлениям о мезомерии и делокализации связей, к которым пришли на основании анализа экспериментального материала.

5. Показано происхождение окраски ароматических и некоторых других соединений.

6. Выяснена природа ван-дер-ваальсовых сил, действующих между атомами с заполненными оболочками и между неполярными молекулами (дисперсионное взаимодействие).

Таким образом, квантовая механика действительно оказала серьезное влияние на развитие теоретической химии.

Однако при оценке значения квантовой механики для химии следует проводить четкую грань между теми истинными физическими результатами, к которым приводит квантовая механика в учении о химической связи, и той условной «наглядной» интерпретацией, которая обычно дается этим результатам. Наиболее распространенный способ такой интерпретации представляет собой так называемая «концепция электронного резонанса». Этот способ описания химических свойств молекул быстро развивался, главным образом американской школой Паулинга, и вскоре стал претендовать на роль общей теории химической связи.

Казалось бы, что наглядная интерпретация результатов квантовой механики должна была бы прежде всего раскрыть истинный физический смысл математических формул и способствовать дальнейшему углублению физической теории химической связи, и в особенности теории мезомерии, сделать их более конкретными и понятными. Однако в действительности произошло как раз противоположное. «Теория резонанса» Паулинга не только не способствовала дальнейшему выяснению физической природы химической связи, но, наоборот, завуалировала истинные результаты, полученные квантовой механикой. Основываясь на непосредственной, формальной интерпретации приближенных математических формул и метода расчета, Паулинг в своей «теории резонанса» подменил действительные физические факторы, обуславливающие химические свойства молекулы, фиктивными понятиями, не имеющими прямого физического смысла.

В основе предлагаемой Паулингом трактовки молекул лежит представление о «резонансных структурах», наложение («резонанс») которых якобы обуславливает свойства реальной молекулы. Однако в действительности эти «резонансные структуры» представляют собой условное изображение приближенных математических функций, которые служат для расчета молекулы и могут быть выбраны в значительной степени произвольным образом. Объективно этих «структур» в молекуле не существует и им не соответствует никакое реальное состояние молекулы. Идея «квантово-механического резонанса» в химии представляет собой всего лишь результат формальной интерпретации одного из приближенных методов расчета молекул, а объективно в молекулах, разумеется, «резонанса» нет.* Поэтому любое «объяснение» свойств молекулы, основанное на ссылках на «резонанс» или «резонансные структуры», по существу не является объяснением.

* Следует оговориться, что общепринятого и однозначного определения термина «резонанс» нет. В данной статье мы будем пользоваться этим термином в понимании Паулинга — Уэланда — «резонанс структур». Химики-органики часто терминами «резонанс», «резонансное состояние» обозначают явление мезомерии. В этих случаях мы будем пользоваться только термином мезомерии.

По этой причине из всей концепции «резонанса» Паулинга для химии может иметь значение только применяемый ею способ обозначений. Появление этого способа явилось шагом вперед по сравнению с классической теорией валентности, так как он давал возможность более полно учесть взаимное влияние атомов в молекулах. По существу этот способ представляет собой новый метод качественного учета мезомерии и других подобных эффектов, выражающихся в различного рода смещениях и деформациях электронных оболочек молекулы под влиянием различных заместителей и других факторов.

В связи с изложенным выше естественно возникает потребность внимательно рассмотреть физические основы теории химической связи, дать не формальную, а действительно физическую интерпретацию результатов квантовой механики в этой области и критически проанализировать сущность «теории резонанса» Паулинга.

Опираясь на известные результаты квантовой механики, в первой главе мы рассмотрим физические основы теории химической связи. Мы позволим себе начать с изложения общезвестных принципов и простейших вопросов, чтобы с самого начала подчеркнуть те физические факторы, которые определяют специфику химического взаимодействия атомов и которые, к сожалению, в популярной литературе по квантовой химии часто вуалируются не имеющими прямого смысла фиктивными понятиями, вроде «обменной энергии», «резонанса» и т. п. Размеры статьи, естественно, заставляют нас ограничиться рассмотрением только нескольких простейших молекул, однако распространение предлагаемой трактовки на другие молекулы не представляет особых затруднений.

Во второй главе будут кратко рассмотрены общие основы квантово-механических методов расчета молекул и сделан краткий критический анализ «теории резонанса»*.

ГЛАВА I

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

1. Принцип наименьшей энергии и принцип Паули

Как известно, система многих электронов подчиняется двум общим обязательным требованиям, которые полностью определяют результирующее распределение электронной плотности. Первое из этих требований в равной степени относится и к одноэлектронной системе и заключается в том, что при каждом данном расположении атомных ядер распределение электронной плотности должно быть таким, чтобы энергия системы имела минимальное значение. Абсолютный минимум энергии система будет иметь в основном состоянии. Пока средняя скорость электронов много больше средней скорости ядер, электронная оболочка всегда будет «успевать» принять «равновесное», т. е. энергетически наиболее выгодное для данного состояния, распределение при каждом взаимном расположении ядер.

В результате взаимодействия отрицательно заряженных электронов с положительно заряженными ядрами равновесное распределение электронной плотности, естественно, не будет равномерным. Наоборот, в определенных областях пространства электронное облако будет уплотняться, поскольку это способствует снижению энергии системы.

В квантовой механике действительное значение энергии («собственное значение») для каждого данного состояния системы определяется волновым уравнением Шредингера. Одновременно это уравнение определяет волновую функцию ψ («собственную функцию»), которая зависит от простран-

* В настоящей статье мы не будем останавливаться на той критике, которой подверглась «теория резонанса» со стороны Г. В. Челинцева¹⁷; его критика основана на попытке оспаривать твердо установленные научные факты.

ственных и «спиновых» координат * всех электронов и соответствует собственному значению энергии данного состояния системы. Величина квадрата модуля этой функции при каком-либо частном значении координат всех электронов, умноженная на элементы объема, т. е.

$$|\psi(x_1, y_1, z_1, s_1; x_2, y_2, z_2, s_2; \dots)|^2 dv_1 \cdot dv_2 \dots,$$

равняется вероятности того, что один из электронов имеет спин s_1 и находится в элементе объема dv_1 вблизи точки (x_1, y_1, z_1) , другой имеет спин s_2 и находится в элементе объема dv_2 вблизи точки (x_2, y_2, z_2) и т. д.

Наряду с требованием минимума энергии система многих электронов подчиняется еще второму требованию, которое известно под названием принципа Паули. К наиболее общей формулировке этого принципа можно прийти следующим образом. Любая система многих электронов вследствие их полной тождественности обладает определенным свойством симметрии; оно состоит в том, что вероятность какого-либо частного расположения электронов в пространстве равна вероятности любого другого расположения, при котором все или часть электронов обменялись своими местами и спинами.

Это свойство симметрии означает, что квадрат модуля волновой функции должен оставаться неизменным при обмене местами и спинами любых двух электронов. Если совокупность всех координат (включая и спиновую координату) одного из электронов обозначить для краткости цифрой «1», а другого — цифрой «2», то это свойство симметрии можно записать в виде ** $[\psi(1,2)]^2 = [\psi(2,1)]^2$. Отсюда следует, что либо $\psi(1,2) = \psi(2,1)$, либо $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$. Первая из этих функций называется симметричной, а вторая — антисимметричной по отношению к перестановке всех координат. Вопрос о том, которому из этих условий в действительности подчиняются электроны, можно решить только на основании опытных данных. Последние приводят к заключению, что волновая функция системы электронов должна быть обязательно антисимметричной, т. е. она должна менять знак на обратный при перестановке координат любых двух электронов:

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1).$$

В этом в сущности и состоит общая формулировка принципа Паули ***

Отсюда неизбежно следует, что вероятность нахождения в одном и том же элементе объема двух электронов, имеющих параллельные спины (т. е. вероятность того, что все четыре координаты двух электронов совпадут), равняется нулю. В справедливости этого вывода, имеющего фундаментальное значение для теории химической связи, нетрудно убедиться. В самом деле, если координаты обоих электронов 1 и 2 совпадают, то при их перестановке функция ψ , с одной стороны, должна остаться без изменения, а с другой стороны, должна изменить знак на обратный. Очевидно, это возможно только в том случае, если сама функция тождественно обращается в нуль ****.

Следовательно, электроны с параллельными спинами всегда будут как бы «избегать» друг друга. В то же время такого ограничения нет для

* Спиновая координата может принимать только два значения, которые соответствуют двум противоположным ориентациям электронного спина во внешнем магнитном поле.

** Мы ограничиваемся для простоты случаем, когда волновая функция действительна. Общее рассмотрение см., например,¹.

*** Из этой общей формулировки принципа Паули вытекает частная, согласно которой два электрона не могут находиться в одном и том же состоянии (см. ¹.) Заметим, что эта частная формулировка принципа Паули является точной только для случая, когда взаимодействием электронов можно пренебречь.

**** Например, функция $\sin(x_1 - x_2)$ антисимметрична по отношению к перестановке координат x_1 и x_2 , так как $\sin(x_1 - x_2) = -\sin(x_2 - x_1)$. Если $x_1 = x_2$, то, очевидно, что $\sin(x_1 - x_2) \equiv 0$.

электронов с антипараллельными спинами*; вероятность нахождения двух таких электронов в одном и том же элементе объема отлична от нуля. Вследствие этого распределение электронной плотности, а вместе с тем и энергия данной системы многих электронов будут изменяться в зависимости от числа электронов, не имеющих себе «парных». В молекулах с четным числом электронов наиболее устойчивое состояние обычно соответствует случаю, когда все электроны взаимно «спарены», т. е. результирующий спин равен нулю.

Таким образом, согласно двум указанным требованиям, электронное облако многоэлектронной системы, находящейся в определенном квантовом состоянии, при каждом данном положении ядер должно принимать такую конфигурацию, при которой энергия системы имеет наименьшее для данного состояния значение и в то же время не нарушается принцип антисимметрии волновой функции (принцип Паули).

Заметим, что в силу тождественности всех электронов в любой системе близко расположенных атомов все электроны будут полностью «обобществляться», т. е. вероятность нахождения любого электрона в данной части объема, занимаемого системой, будет одна и та же. Это обобществление будет реализоваться только при достаточном сближении атомов, когда возможность перекрывания их электронных оболочек не исключена заранее в силу больших расстояний между ядрами. Поскольку электронная плотность атомов на расстояниях, больших эффективного атомного радиуса, быстро падает, то совершенно очевидно, что это перекрывание будет исчезающе мало, если расстояние между атомами много больше суммы атомных радиусов.

2. Взаимодействие двух атомов

Перейдем теперь к вопросу о взаимодействии атомов. Наша трактовка будет основываться на известных результатах применения к этой проблеме квантовой механики. Для простоты начнем с двух атомов водорода.

Когда междудерное расстояние много больше суммы атомных радиусов и перекрыванием электронных оболочек можно пренебречь, между атомами независимо от ориентации электронных спинов будет возникать ван-дер-ваальсово притяжение. При сближении атомов, когда перекрывание их электронных оболочек становится заметным, необходимо принять во внимание направление электронных спинов. Результирующее распределение электронной плотности будет различным в зависимости от того, имеют ли электроны антипараллельные или параллельные спины.

При антипараллельной ориентации спинов принцип Паули не накладывает на электроны таких жестких ограничений, как при параллельной ориентации. При сближении атомов электронное облако будет «свободно» деформироваться так, чтобы энергия системы стала наименьшей. Очевидно, уменьшению энергии будет способствовать уплотнение электронного облака в области пространства между ядрами, так как при этом каждое из ядер будет притягиваться к этой отрицательно заряженной «прослойке» и, таким образом, атомы будут притягиваться друг к другу. Правда, при очень сильном сближении ядер эта электронная «прослойка» уже не сможет обеспечить дальнейшего притяжения; начиная с некоторого расстояния, начнет превалировать электростатическое отталкивание ядер и средняя потенциальная энергия системы станет увеличиваться. Однако равновесие атомов наступит раньше, чем будет достигнуто это расстояние, так как на близких расстояниях начнет резко возрастать средняя кине-

* Мы не будем принимать во внимание того обстоятельства, что электроны, независимо от направления их спинов, всегда до некоторой степени «избегают» друг друга в силу электростатического отталкивания. Влияние этого эффекта сравнительно мало.

тическая энергия электронов. В результате этого при определенном междудерном расстоянии полная энергия будет достигать своего наименьшего значения, которое соответствует устойчивой молекуле (см. рис. 1).

Происхождение указанного возрастания средней кинетической энергии электронов строго можно пояснить только при помощи математического аппарата квантовой механики. Однако для наглядности можно обратиться к модели атома водорода по Бору. Конечно, подобная аналогия является условной и чисто качественной. Согласно этой модели, для того чтобы электрон в атоме водорода мог находиться в устойчивом состоянии, кулоновская сила притяжения электрона к ядру должна уравновешиваться центробежной силой, причем радиус электронной «орбиты» должен иметь вполне определенную величину, и потому электрон будет обладать вполне определенной скоростью. Если мы мысленно проведем процесс объединения двух атомов водорода в один атом с двумя электронами, то, очевидно, кинетическая энергия последних в таком «объединенном» атоме будет намного больше, чем в отдельных атомах, так как теперь на каждый электрон будет действовать больший положительный заряд, радиус «орбиты» уменьшится и для достижения устойчивости скорость электронов должна возрасти. В промежуточном положении, когда атомы находятся на близком расстоянии, действующий на каждый из электронов эффективный положительный заряд будет больше, чем в случае изолированных атомов, а потому и кинетическая энергия электронов должна принимать некоторое промежуточное значение, т. е. быть больше, чем в изолированных атомах.

Уже из этого качественного рассуждения видно, что при сближении атомов средняя кинетическая энергия электронов и средняя потенциальная энергия системы, обусловленная взаимодействием зарядов, не могут изменяться произвольным образом вполне независимо одна от другой. И действительно, строгое математическое исследование² показывает, что в любой системе электрических зарядов (например в молекуле), находящейся в положении равновесия, средняя кинетическая энергия электронов равна взятой с обратным знаком половине средней потенциальной энергии системы*. Следовательно, уменьшение средней потенциальной энергии при образовании молекулы всегда более чем компенсирует возрастание средней кинетической энергии электронов, вследствие чего полная энергия, равная сумме кинетической и потенциальной, уменьшается, как и было сказано выше. Из упомянутого соотношения между средней кинетической и средней потенциальной энергией следует, что в положении равновесия полная энергия электронов в молекуле равняется половине средней потенциальной энергии. Поэтому при качественном рассмотрении вопросов связи часто можно принимать во внимание только потенциальную энергию.

Увеличение электронной плотности в пространстве между связанными атомами водорода можно оценить теоретически, поскольку молекула водорода рассчитана достаточно точно. Оказывается, что если бы деформация электронных оболочек атомов отсутствовала, то электронная плотность в середине между ядрами водорода, находящимися на расстоянии $0,73 \text{ \AA}$ (равновесное расстояние молекулы H_2), равнялась бы $1,04$ электрон/ $\text{\AA}^3$, а в действительности, благодаря деформации и образованию между атомами «электронного мостика», электронная плотность в этой

* В положении равновесия имеем: $\bar{T} = -\frac{1}{2}\bar{V}$, где $\bar{T}$ — средняя кинетическая энергия электронов, а $\bar{V}$ — средняя электростатическая потенциальная энергия. Так как полная энергия $E = \bar{T} + \bar{V}$, то $E = \frac{1}{2}\bar{V}$. Для любых междоатомных расстояний r , для двухатомных молекул выполняются следующие равенства: $\bar{T} = -E - r(dE/dr)$; $\bar{V} = 2E + r(dE/dr)$, которые дают возможность найти функции $\bar{T}(r)$ и $\bar{V}(r)$, если известно $E(r)$. При выводе этих формул пренебрегают нулевой энергией ядер и предполагают, что ядра двигаются бесконечно медленно^{2,4}.

точке достигает $1,68$ электрон/ $\text{\AA}^3$, т. е. возрастает более чем в полтора раза *.

Указанную деформацию электронной оболочки не следует представлять себе аналогичной классической поляризации атомов в однородном электрическом поле, при которой индивидуальность электронной оболочки атома сохраняется. Как отмечалось выше, в действительности распределение электронов при взаимодействии атомов коренным образом изменится. Любой из электронов имеет одинаковую вероятность находиться в каждой данной части объема, занимаемого молекулой. Кроме того, существенно, что поле, вызывающее деформацию, является сильно неоднородным.

Рассмотрим теперь второй случай. Когда спины электронов двух атомов параллельны, электроны в силу принципа Паули «избегают» друг друга. Если бы этого эффекта не было, то при сближении атомов вероятность оказаться двум электронам в одном элементе объема была бы наибольшей в тех точках, которые лежат в пространстве между ядрами. Следовательно, влияние принципа Паули на распределение электронов будет особенно значительным именно в этом пространстве. Результирующая электронная плотность здесь будет наверняка значительно меньше, чем в случае антипараллельных спинов **. Поэтому, хотя электронная плотность в междудерном пространстве и стремится стать возможно больше в силу стремления энергии к минимуму, однако достигаемое при этой деформации снижение средней потенциальной энергии настолько невелико, что оно не в состоянии скомпенсировать возрастания средней кинетической энергии, и, таким образом, атомы отталкиваются.

Следовательно, при сближении атомов водорода с параллельными спинами устойчивой молекулы образоваться не может. Правда, при больших междуетомных расстояниях, где силы отталкивания достаточно малы, благодаря дисперсионному притяжению энергия атомов имеет некоторый небольшой минимум, который при достаточно низких температурах может обуславливать слабую связь.

Вызываемое принципом Паули изменение в распределении электронов не зависит от энергии их связи с ядром, в то время как деформация электронного облака атома во внешнем электрическом поле (в поле соседнего атома) будет тем больше, чем меньше энергия этой связи. По этой причине, очевидно, возрастание общей энергии при сближении двух любых одновалентных атомов с параллельными электронными спинами будет тем менее резким, чем слабее связаны электронные оболочки со своими ядрами. Мерой этой связи могут служить, например, потенциалы ионизации атомов, энергии их возбуждения, поляризуемость и др. Ниже мы увидим, что в некоторых случаях это обстоятельство играет существенную роль ***

* Это значение вычислено при помощи волновой функции для H_2 , полученной Розеном³.

** Точного расчета электронной плотности двух атомов водорода с параллельными электронными спинами нет. Как известно, в первом приближении, по методу Гейтлера — Лондона, электронная плотность в междудерном пространстве получается меньше суммы соответствующих электронных плотностей отдельных недеформированных атомов.

*** Симбатность между энергией отталкивания двух водородоподобных атомов и их потенциалом ионизации следует уже из приближенного расчета по методу Гейтлера и Лондона, который дает правильный результат для энергии взаимодействия при больших расстояниях между атомами H . В самом деле, согласно этому методу энергии возмущения первого порядка в случае притяжения равна

$$\epsilon' = \frac{C+A}{1+S^2} \quad (\epsilon' < 0),$$

а в случае отталкивания равна

$$\epsilon'' = \frac{C-A}{1-S^2} \quad (\epsilon'' > 0).$$

Здесь C означает «кулоновский» интеграл; A — «обменный» интеграл; S — интеграл

Хотя образование устойчивой молекулы в конечном счете обязано кулоновскому притяжению ядер и электронов, однако зависимость энергии взаимодействия атомов от междудерного расстояния совершенно не похожа на зависимость, вытекающую из закона Кулона. Это не будет казаться удивительным, если учесть, что каждое из ядер, в сущности, взаимодействует не с точечным отрицательным зарядом, но с электронным облаком, и что распределение плотности этого облака сильно изменяется с изменением расстояния между ядрами. Кроме того, изменение с междудерным расстоянием средней кинетической энергии электронов также выражается сложной функцией.

На рис. 1 изображены кривые для средней кинетической энергии электронов ($\bar{T}$), средней потенциальной ($\bar{V}$) и полной энергии (E) атомов

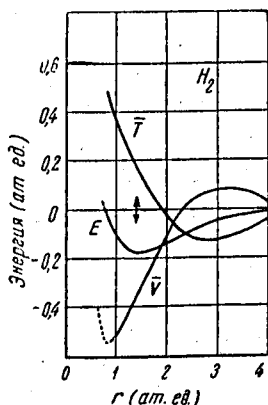


Рис. 1

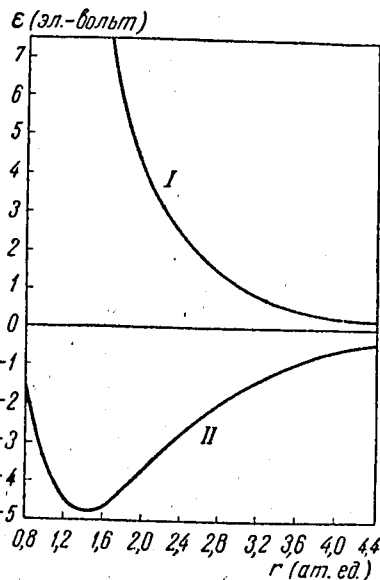


Рис. 2

водорода, образующих молекулу *. Эти кривые построены на основании экспериментальных данных о спектре молекулы H_2^5 .

На рис. 2 изображена зависимость полной энергии взаимодействия атомов водорода от междудерного расстояния для двух случаев: кривая I — отталкивание (оба атома имеют параллельные спины электронов), энергия уменьшается приблизительно экспоненциально, и кривая II — притяжение (спины антипараллельны), энергия может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией только на больших расстояниях **.

Рассмотрим теперь, как можно наглядно представить себе происхождение одного из наиболее замечательных свойств «химических сил», а именно ортогональности. Основную роль обычно играет интеграл A. Исключая его из этих уравнений, находим

$$\epsilon'' = \frac{2C + (1 + S^2)(-\epsilon')}{1 - S^2}.$$

Поскольку энергия связи $-\epsilon'$ обычно симбатна с потенциалом ионизации, а C и S изменяются сравнительно мало (при больших междудерных расстояниях этими величинами вообще можно пренебречь), то из этого уравнения следует высказанное выше положение. Подобную симбатность между энергией отталкивания и прочностью связи электронов со «своим» остовом следует ожидать также и в случае взаимодействия двух пар электронов.

* Интерпретацию странного на первый взгляд хода кривых потенциальной и кинетической энергии при больших междоатомных расстояниях см. *. Пунктирная часть кривой потенциальной энергии $\bar{V}$ на рис. 1 получена экстраполяцией при помощи функции Морзе.

** На очень больших расстояниях между атомами в области только дисперсионного притяжения энергия взаимодействия атомов изменяется обратно пропорционально шестой степени расстояния.

но, их насыщенности. Требуется объяснить, почему, например, две молекулы H_2 не могут соединиться и образовать устойчивую молекулу H_4 . Для этого рассмотрим сначала два атома гелия. Ход наших рассуждений будет аналогичен приведенному выше для системы двух атомов водорода при параллельной ориентации спинов их электронов.

Каждый из атомов гелия имеет в основном состоянии два электрона с антипараллельными спинами. При сближении атомов все электроны обобществляются, причем общая волновая функция системы четырех электронов, как всегда, антисимметрична по отношению к перестановке любых двух электронов. Если бы не было этого ограничения, то вероятность встречи электронов с параллельными спинами была бы наибольшей в тех точках, которые лежат в пространстве между ядрами.

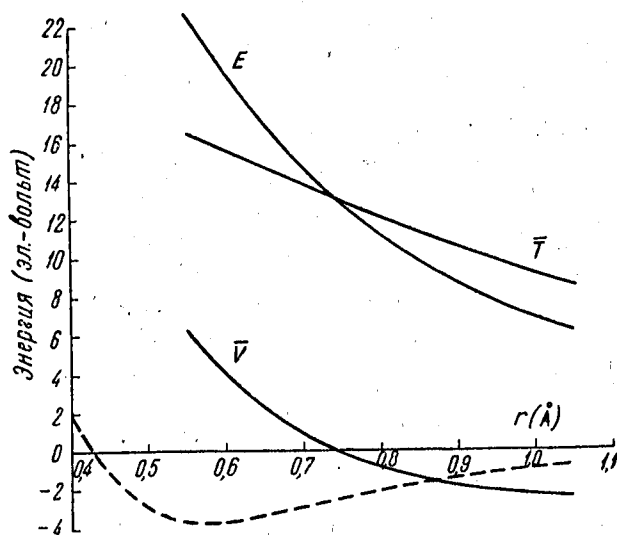


Рис. 3

Следовательно, влияние принципа Паули на распределение электронов будет особенно значительным именно в этом пространстве. Поскольку в действительности электроны с одинаковой ориентацией спинов избегают друг друга, то электронная плотность в пространстве между ядрами хотя и стремится стать возможно больше, чтобы обеспечить возможно меньшее значение энергии, однако не может увеличиться настолько, чтобы вызвать значительное снижение средней потенциальной энергии, достаточное для компенсации возрастания средней кинетической энергии электронов. В результате этого два атома гелия будут взаимно отталкиваться. Разумеется, при больших междядерных расстояниях между атомами не может образоваться слабая связь, обусловленная в основном дисперсионным взаимодействием.

Соотношение между средней кинетической энергией электронов $\bar{T}(r)$ и средней потенциальной энергией $\bar{V}(r)$ системы двух атомов гелия при малых междядерных расстояниях изображено на рис. 3, на котором нанесена также кривая полной энергии $E(r)$, полученная из опытов⁶ по рассеиванию пучка атомов He в камере с гелием*. Из рисунка видно, что средняя потенциальная энергия при $r > 0,75 \text{ Å}$ отрицательна и снижается более, чем до -2eV ; однако этого снижения, разумеется, недостаточно для компенсации возрастания средней кинетической энергии электронов.

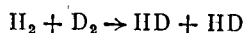
На этом же рисунке пунктиром проведена кривая, которая показы-

* О способе получения кривых $\bar{V}(r)$ и $\bar{T}(r)$, если известно $E(r)$, см. примеч. на стр. 702.

вает, как изменялась бы с расстоянием электростатическая потенциальная энергия, если бы она была обусловлена только взаимным проникновением недеформированных электронных оболочек атомов*. Мы видим, что в некотором интервале междуядерных расстояний ($r > 0,9 \text{ \AA}$) истинная средняя потенциальная энергия $\bar{V}$ оказывается заметно ниже этой пунктирной кривой. На этом основании естественно сделать предположение, что, несмотря на запрет Паули, результирующая электронная плотность в междуядерном пространстве в некотором интервале междуатомных расстояний становится несколько больше соответствующей суммы электронных плотностей отдельных недеформированных атомов. Повидимому, это предположение можно сохранить и для других случаев взаимодействия атомов с заполненными электронными оболочками.

Для того чтобы между двумя атомами гелия могла образоваться прочная связь, их электронные оболочки должны получить возможность беспрепятственно деформироваться в междуядерном пространстве. Это может быть разрешено только при условии, если спины электронов в каждом атоме будут ориентированы параллельно друг другу и притом антипараллельно спинам электронов другого атома. Однако в атоме гелия осуществление этого условия затруднено, так как энергия первого возбужденного состояния довольно велика**.

Механизм отталкивания двух молекул водорода сходен с механизмом отталкивания двух атомов гелия. Разница заключается в том, что в результате столкновения двух молекул водорода может произойти обменная реакция типа



(D — дейтерий), в течение которой происходит перераспределение электронной плотности. При этом при каждом данном расположении ядер электронная плотность будет иметь такое распределение, которое соответствует наименьшей энергии системы. Указанное отталкивание обуславливает наличие энергии активации, необходимой для протекания данной реакции.

По аналогии с взаимодействием атомов гелия нетрудно понять роль невалентных электронов при образовании молекул. Невалентные электроны атома, в том числе и электроны внутренних оболочек, имеют попарно антипараллельные спины. При сближении атомов электроны с параллельными спинами начинают избегать друг друга, что в конечном счете приводит к повышению энергии. Однако образование «электронного мостика» за счет валентных электронов настолько снижает общую энергию системы, что молекула все же является устойчивой.

Следует всегда помнить некоторую условность таких терминов, как «валентные электроны», «внутренние электроны» и т. д. Когда говорят, например, о «валентном» электроне, то при этом имеют в виду неспаренный электрон внешней электронной оболочки атома. Однако, разумеется, не следует себе представлять в роли «валентного» какой-либо определенный электрон. В силу тождественности электронов все они непрерывно «обмениваются» состояниями и «валентным» может стать любой из электронов атома. Для образования химической связи существенным является только то обстоятельство, что в атоме, обладающем определенной валентностью, имеется определенная часть электронного облака, которая всегда способна особенно сильно деформироваться и образовывать «электронный мостик» при сближении с другим атомом, также имеющим один или несколько «валентных» электронов.

По аналогии с рассмотренными примерами нетрудно понять механизм

* Расчет пунктирной кривой произведен при помощи водородоподобных волновых функций атома He.

** Тем не менее, такая возбужденная молекула He₂ существует, но она неустойчива.

химического взаимодействия любых атомов. Как видно из предыдущего, общие положения, которые должны лежать в основе физической трактовки этого взаимодействия, сводятся к следующему:

1. Силы, действующие между атомами, обуславливаются, во-первых, изменением потенциальной энергии кулоновского взаимодействия ядер и электронов, усредненной по всевозможным положениям электронов в пространстве, и, во-вторых, изменением средней кинетической энергии электронов.

2. Все электроны тождественны и подчиняются принципу Паули.

3. В каждом квантовом состоянии электронной системы при каждом данном расположении атомных ядер электронная оболочка принимает такую конфигурацию, которая, не вступая в противоречие с принципом Паули, соответствует наименьшей для данного состояния энергии.

4. Устойчивому состоянию системы соответствует такое взаимное расположение ядер, при котором полная энергия системы имеет наименьшее значение *.

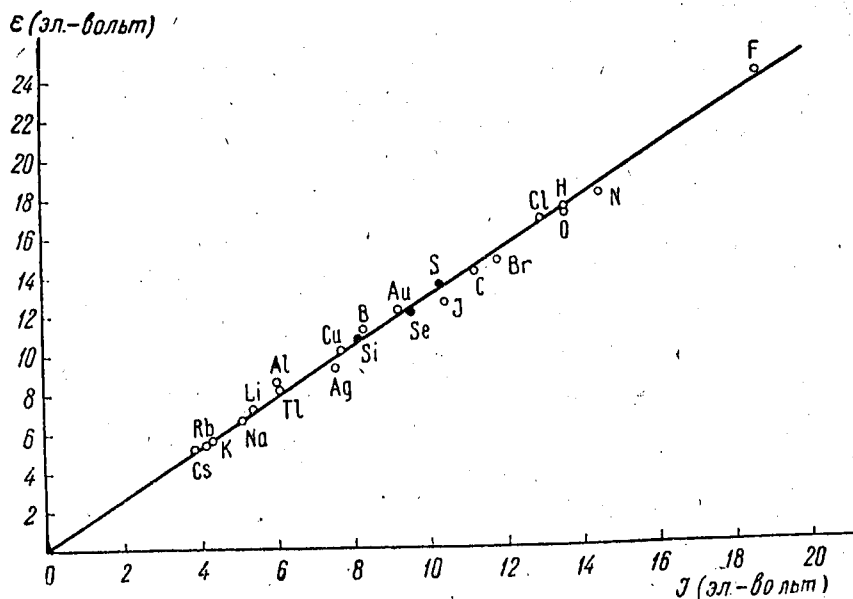
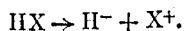


Рис. 4

Разумеется, разнообразные свойства молекул зависят от многих факторов. Однако в некоторых случаях удастся выбрать один или два таких физических параметра, которые полностью определяют какое-либо из свойств ряда однотипных молекул, например энергию связи. В качестве иллюстрации такой закономерности рассмотрим энергию диссоциации на ионы ряда двухатомных молекул гидридов



Подобная диссоциация имеет некоторое сходство с ионизацией атома X, так как в обоих случаях происходит распад нейтральной системы на два разноименных заряда. Приблизительно можно считать, что различие друг от друга энергий диссоциации рассматриваемых молекул HX обусло-

* Имеется в виду абсолютный нуль температуры. При этом полная энергия молекулы складывается из энергии электронной оболочки, энергии взаимодействия ядер и так называемой нулевой энергии атомов. Для двухатомной молекулы нулевая энергия равна $h\nu/2$, где h — постоянная Планка, а ν — основная частота колебания молекулы.

влено только различием потенциалов эффективного поля, которое создают вблизи себя различные катионы X^+ . Но это же поле определяет и потенциал ионизации атома X . По этой причине можно ожидать, что энергия указанной диссоциации будет пропорциональна потенциалу ионизации атома X .

Из рис. 4 видно, что для двухатомных молекул гидридов (включая и H_2) ожидаемая пропорциональность выполняется вполне удовлетворительно *. Подобная закономерность для других двухатомных молекул была замечена еще давно ¹⁰, однако для гидридов она выполняется намного лучше ¹¹.

3. Многоатомные молекулы

Трактовка многоатомных молекул в общем случае представляет собой значительно более сложную задачу, чем двухатомных молекул. Однако на основе приведенных выше общих принципов нетрудно дать качественную интерпретацию основных свойств также и многоатомных молекул.

Наименее сложную электронную оболочку имеют молекулы предельных углеводородов. Про эти молекулы иногда говорят, что в них «электронные пары локализованы» по отдельным связям. Надо, конечно, всегда иметь в виду, что это выражение является неточным. В действительности в силу тождественности электронов все они имеют одинаковую вероятность находиться в каждом данном элементе объема, занимаемого молекулой, т. е. все электроны полностью обобществлены. При этом, однако, распределение результирующей плотности всех электронов оказывается таким, что между атомами, связанными «валентными штрихами» в классической структурной формуле, образуются «электронные мостики». В то же время между другими атомами, не связанными «штрихами», электронных мостиков не образуется и такие атомы не только не притягиваются друг к другу, но, наоборот, отталкиваются. Таким образом, в природе не существует молекул с «локализованными электронами»; однако про молекулы предельных углеводородов можно сказать, что они имеют «локализованные валентности» или «локализованные связи». Классические структурные формулы в основном правильно отражают действительное строение электронной оболочки этих молекул. Каждому «валентному штриху» соответствует электронное облако, заряд которого равен заряду двух электронов (этот заряд, разумеется, скомпенсирован равным зарядом атомных остовов).

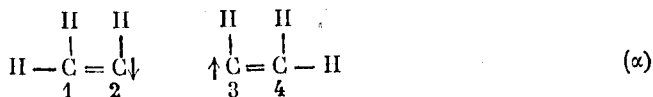
При сближении какого-либо атома с несколькими другими распределение его электронной плотности изменяется так, чтобы энергия системы стала наименьшей. Если валентность данного атома больше единицы, то при образовании молекулы часто одно и то же взаимное расположение облаков валентных электронов центрального атома является для него характерным. Например, для атома углерода характерно направление электронных мостиков к вершинам тетраэдра. В этих случаях говорят, что атом обладает направленными валентностями. Возможные конфигурации внешней электронной оболочки часто можно предсказать заранее на основе ее свойств симметрии, однако в общем случае заранее невозможно предсказать, которая из этих конфигураций будет реализоваться в действительности.

Большое число органических молекул обладает замечательным качеством аддитивности многих химических и физических свойств отдельных валентных связей. Например, энергию любой молекулы C_nH_{2n+2} ($n > 3$) можно вычислить как сумму энергий связей $C - C$ и $C - H$. Однако во

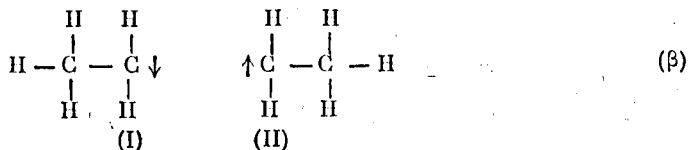
* Значения ϵ на рис. 4 представляют собой энергию связи HX , которая больше энергии диссоциации на величину нулевой энергии $h\nu/2$. Сплошные кружки относятся к элементам (S, Se, Si), для которых энергии связей HX определены из теплот образования молекул XH_n .

многих случаях наблюдаются отклонения от аддитивной схемы. Рассмотрим в качестве примера бутадиен *.

Предположим, что мы хотим молекулу бутадиена получить из двух винильных радикалов:



(стрелками обозначены два электрона с антипараллельными спинами). Для сравнения одновременно рассмотрим два этила, дающих при соединении бутан:



В целях упрощения рассуждений будем считать, что при образовании молекул валентные углы остаются без изменения. В обоих случаях при сближении радикалов все электроны будут обобществляться и электронные облака обоих радикалов будут взаимно деформироваться так, чтобы энергия системы стала наименьшей. В основном эта деформация будет касаться оболочек электронов, указанных стрелками. Они образуют так называемую «σ-связь» ** между атомами 2—3. Остальные электронные облака, примыкающие к атомам углерода 2 и 3, будут взаимно отталкиваться, поскольку при сближении двух электронных пар энергия системы всегда повышается (ср. стр. 705). Это отталкивание будет возникать всегда в случае (α), так и в случае (β), но в разной степени. Отличие радикалов (α) от радикалов (β) состоит в том, что у каждого из первых имеется одна π-связь вместо двух соответствующих связей С—Н каждого из этиловых радикалов.

Как известно, свойства π-связей значительно отличаются от свойств σ-связей. Вся сумма известных экспериментальных данных говорит о том, что электронное облако π-связи значительно слабее связано с молекулой и потому обладает значительно большей деформируемостью, чем электронное облако σ-связей С—С и С—Н. Например, энергия простой связи С—С составляет около 60 ккал, а двойной этиленовой связи — около 100 ккал; следовательно, на долю π-связи приходится около 40 ккал, т. е. значительно меньше, чем на долю σ-связи С—С или С—Н (~100 ккал). Потенциал ионизации предельных углеводородов составляет около 12,7 эВ, а этилена — около 10,4 эВ. Рефракцию можно рассматривать как непосредственную меру способности электронного облака к деформации. Рефракция простой связи С—С в предельных углеводородах составляет 1,25 см³, а двойной связи С=С равна 4,16 см³; следовательно, на долю π-связи приходится рефракция 2,91 см³, что значительно превосходит рефракцию связей С—Н (1,69 см³) и С—С.

Благодаря большей способности к деформации две π-связи при сближении винильных радикалов будут взаимно отталкиваться значительно слабее, чем две связи С—Н (I и II) двух этилов (ср. стр. 703). В результате этого связь 2—3 в случае (α) должна быть прочнее, чем в случае (β).

Так как связь 2—3 в бутадиене прочнее, чем в бутане, то длина этой

* Наша трактовка, разумеется, будет носить приближенный и чисто качественный характер.

** σ-связью называется такая связь, при которой линия, проведенная через атомные ядра, является осью симметрии связывающего электронного облака; π-связью называется такая связь, при которой связывающее электронное облако имеет только плоскость симметрии, проходящую через атомные ядра: π-связь возникает лишь при наличии уже образовавшейся σ-связи.

связи в первом случае на $0,08 \text{ \AA}$ меньше, чем в предельных углеводородах ($1,54 \text{ \AA}$). Этой же причиной обусловлено также отступление от аддитивной схемы для энергии образования. В этой схеме не учитывается разница между энергией взаимодействия соседних π -связей и энергией взаимодействия соседних $C-H$ -связей [например I и II в формуле (β)]. Поэтому естественно, что действительная энергия образования молекулы бутадиена оказывается больше суммы энергий всех ее связей, вычисленной по опытным данным для предельных углеводородов и олефинов с одной двойной связью. Разница в энергиях, составляющая около 4 ккал , повидимому, в основном обусловлена большей способностью к деформации π -оболочек по сравнению с оболочками связей $C-H$. Заметим, что наряду с изменением энергии электронной оболочки для подобных отступлений от аддитивности могут играть роль и другие факторы, например изменение нулевых энергий ⁷.

Разницу между примерами (α) и (β) можно еще пояснить следующим приближенным образом. При сближении любых двух связей, каждая из которых имеет по два спаренных электрона, энергия системы повышается по сравнению с состоянием, когда оба радикала удалены друг от друга. При этом вместо прежних двух занятых уровней энергии образуется два новых, на каждом из которых, в согласии с принципом Паули, размещаются по два электрона с антипараллельной ориентацией спинов*. В случае винильных радикалов (α), в результате их большей поляризуемости, эти уровни энергии будут расположены ниже, чем в случае двух этилов, что и приводит к уменьшению длины связи $C-S$ и к более высокой теплоте образования.

2 3

Выше (стр. 706) мы отмечали, что электронная плотность в пространстве между двумя атомами гелия в некотором интервале междудерных расстояний, вероятно, превышает сумму соответствующих плотностей отдельных недеформированных атомов. Как отмечалось выше, подобную же картину можно ожидать также и в других случаях взаимодействия двух пар электронов, в частности в случае взаимодействия двух соседних π - или $C-H$ -связей.

Вследствие более высокой способности к деформации электронного облака π -связей результирующая электронная плотность в бутadiене между атомами 2—3 должна быть несколько больше, чем в бутане. Не исключена возможность того, что равновесные расстояния между атомами углерода именно таковы, что при них электронная плотность π -связей в пространстве между этими атомами больше суммы соответствующих плотностей изолированных связей. Если это действительно так, то, естественно, электронная плотность π -связей 1—2 и 3—4 в бутadiене должна быть несколько меньше электронной плотности π -связи этилена; другими словами, в этом случае π -связи в бутadiене до некоторой степени должны делокализоваться, как это обычно и предполагается для объяснения наблюдающихся в бутadiене отступлений от аддитивной схемы.

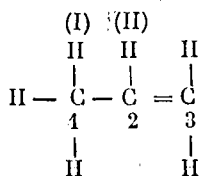
Правда, прямого экспериментального доказательства этого заключения пока не имеется и, как мы видели, в действительности оно не является необходимым для объяснения этих отступлений от аддитивности.

Весьма вероятно, что в молекулах полиенов с более длинной цепочкой делокализация двойных связей увеличивается. Это следует из того обстоятельства, что в бесконечно длинных цепях (так же, как и в бензоле, см. ниже) делокализация должна быть полной.

В свете вышеизложенного совершенно естественно ожидать наличия некоторых отступлений от аддитивной схемы не только в тех случаях, когда молекула имеет две сопряженные π -связи, но также и в молекулах,

* См. примечание на стр. 700.

в которых одна π -связь может взаимодействовать с соседней $C-H$ -связью (или, вообще, с любой $C-X$ -связью), как, например, в пропилене:



В результате взаимодействия электронного облака связи $C-H$ метильной группы и облака π -электронов двойной связи эти облака будут до некоторой степени деформироваться, причем, как всегда, деформация π -связи будет значительно сильнее, чем связей $C-H$. Вследствие этого отталкивание между π -связью 2—3 и связью $C-H$ метильной группы будет меньше, чем между двумя соседними связями $C-H$ ((I) и (II)), в силу чего кажущаяся энергия связи 1—2 будет несколько больше, чем в предельных углеводородах.

Подобные отступления от аддитивности действительно наблюдаются и обычно составляют около 2—4 ккал. Например, согласно данным для теплот гидрирования отклонение от аддитивности в пропилене составляет 2,7 ккал. Подобные эффекты получили название «сверхсопряжения».

Следует отметить, что наличие в пропилене метильной группы вызывает электрическую асимметрию молекулы. Поскольку атом водорода имеет меньшую электроотрицательность, чем атом углерода, в метильной группе атом C имеет некоторый избыточный отрицательный заряд. Последний по индукции вызывает смещение легко деформируемого электронного облака π -связи в направлении от атома C_1 к атому C_2 , в результате чего атом C_2 будет иметь более отрицательный заряд, чем в этилене.

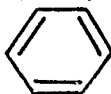
С этим эффектом связано правило Марковникова.

Благодаря высокой способности к деформации π -электронных оболочек молекулы с π -связями, естественно, намного более чувствительны к влиянию различных заместителей, чем молекулы предельных углеводородов. Подобные деформации и смещения π -электронных оболочек под влиянием различных факторов принято называть мезомерным эффектом.

В бензоле, в отличие от бутадиена, плотность π -электронов благодаря симметрии молекулы распределена равномерно между всеми шестью связями $C-C$, вследствие чего молекулу бензола следовало бы изображать структурной формулой вида:



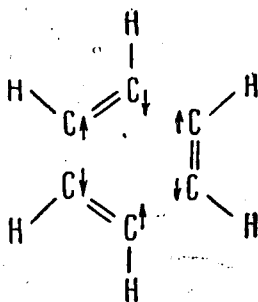
Энергия всех связей молекулы бензола часто сравнивается с энергией гипотетической молекулы, которая получилась бы из бензола, если бы в ней связи были локализованы по Кекуле:



(γ)

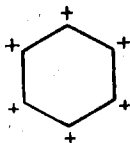
При этом оказывается, что действительная молекула бензола более устойчива и имеет энергию приблизительно на 35 ккал ниже, чем молекула (γ). Причину этого понижения можно пояснить следующим образом.

Представим себе, что молекула бензола образуется из трех этиленовых бирадикалов:



Очевидно, энергия такой воображаемой реакции будет больше энергии трех простых связей $C - C$, вычисленной по данным об энергии образования предельных углеводородов, так как эти данные учитывают отталкивание соседних связей $C-H$, а не π -связей, которые благодаря большей способности к деформации имеют меньшую энергию взаимного отталкивания.

Причину равномерного распределения плотности π -электронов между всеми связями $C - C$ (т. е. причину делокализации двойных связей) легче всего пояснить следующим образом. Приблизительно шесть π -электронов можно рассматривать отдельно от остальных электронов и при этом считать, что они находятся в эффективном электрическом поле правильного шестиугольного «остова»:



Поскольку все связи $C - C$ этого остова совершенно эквивалентны, то распределение π -электронов по связям должно быть вполне равномерным. При этом, в согласии с принципом Паули, на каждом уровне энергии такой системы будет размещаться по два электрона с противоположными спинами (см. прим. на стр. 700).

Мы рассмотрели, в сущности, только три основных вопроса теории химической связи: природу связи, причину «насыщаемости» химических связей и происхождение отступлений от аддитивности энергии. Наша трактовка представляет собой попытку наглядной физической интерпретации известных результатов квантово-механических расчетов, свободной от вспомогательных понятий «теории резонанса», не имеющих прямого физического смысла. Аналогично этому можно дать физическую интерпретацию также и других, менее простых вопросов, приближенно решенных при помощи квантовой механики и представляющих интерес для теоретической химии. К ним относятся, например, строение комплексных соединений, природа водородной связи, устойчивость свободных радикалов, происхождение тех или иных пространственных ориентаций отдельных групп в молекуле и связанные с этим эффекты и т. д. Однако рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей статьи.

ГЛАВА II

МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ И «ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСА»

До появления квантово-механической теории химической связи электронные теории в химии хотя и отличались некоторой примитивностью и не охватывали всего экспериментального материала, но зато давали

наглядные образы, с успехом игравшие роль рабочих гипотез. Понятно, что физический смысл этих образов в то время до конца не мог быть вскрыт. Первая электронная интерпретация строения органических молекул была предложена А. М. Беркенгеймом⁹. Попытки количественной трактовки химической связи предпринимались только в неорганической химии, где господствовали электростатические представления и все связи рассматривались как ионные. Эти представления основывались, с одной стороны, на законе Кулона, а с другой стороны, на принципе наименьшей энергии. Нулевая энергия электронов и принцип Паули электростатической химией во внимание не принимались. Вследствие этого природа сил отталкивания оставалась неясной и при расчетах они учитывались формально, полуэмпирически. Представления электростатической химии, хотя далеко неполно, отражали действительность, однако приближались к ней в совершенно правильном направлении. Введенные ею такие понятия, как заряд и радиус ионов, поляризуемость ионов и атомов, дипольные моменты молекул и др., имели прямой физический смысл и оказали весьма благотворное влияние на развитие теоретической химии.

До появления квантовой механики физической теории ковалентной связи не существовало. Однако химики, основываясь на анализе и обобщениях огромного экспериментального материала, довольно близко подошли к истинной картине электронного строения гомеополарных молекул. Идея о том, что «черточке валентности» соответствуют два связывающих электрона, высказанная Льюисом, превзошла современные представления о ковалентной связи. Дальнейшее развитие электронных теорий в органической химии обогатило ее таким понятием, как мезомерия, которое учитывало отступления от классической теории валентности с ее локализованными связями. И хотя полное физическое содержание всех этих понятий до квантовой механики не могло быть вскрыто, однако электронные представления того времени в основном правильно отражали структуру и свойства молекул и, несомненно, значительно способствовали систематизации экспериментального материала.

С появлением квантовой механики электронные теории в химии получили дальнейшее развитие и углубление. Квантовая механика вскрыла физический смысл доквантовых электронных представлений и значительно обогатила теорию химической связи. Однако, как отмечалось во введении, при оценке значения квантовой механики для теоретической химии следует проводить четкую грань между теми истинными физическими результатами, к которым приводит квантовая механика в теории химической связи, и той условной «наглядной» интерпретацией, которая дается этим результатам в «теории резонанса» Паулинга. К сожалению, эта «теория» является результатом непосредственной, формальной интерпретации приближенных математических формул и одного из методов расчета молекул квантовой механики и не имеет прямого физического смысла.

В главе I было показано, что для качественного описания природы химической связи и различных свойств молекул нет никакой необходимости непосредственно пользоваться математическим языком квантовой механики. Теперь мы кратко рассмотрим методы расчета молекул и критически проанализируем концепцию «квантово-механического резонанса».

Как известно, волновое уравнение Шредингера удается решить точно только для очень небольшого числа простейших систем. Поэтому в квантовой механике широко применяются приближенные расчеты. Существуют два основных приближенных метода решения волномеханических задач: метод возмущений и вариационный метод (метод Ритца).

Если система лишь незначительно отклоняется от состояния, для которого известно точное решение уравнения Шредингера, то для решения задачи применяется метод возмущений. В его основе лежит математическая

теорема о том, что искомую волновую функцию Ψ можно разложить в сходящийся ряд по собственным функциям невозмущенной задачи ¹

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (1)$$

При этом каждый член разложения в ряд имеет определенный физический смысл, так как каждая из функций ψ_n соответствует реально существующему состоянию системы. Квадрат модуля собственной функции $|\psi_n|^2$ дает распределение электронной плотности в n -м состоянии, а квадрат модуля постоянного коэффициента $|c_n|^2$ представляет собой вероятность того, что рассматриваемая возмущенная система окажется в этом состоянии. Если возмущение мало, то можно ограничиться несколькими первыми членами ряда.

Вариационный метод применяется в тех случаях, когда задачу не удается свести к задаче о малом возмущении. Его особенность заключается в том, что он позволяет пользоваться не только разложением искомой волновой функции в ряд по собственным функциям какой-либо другой задачи, но также и представлением ее в виде многочлена, построенного из любых функций f_i , которые удовлетворяют краевым условиям и являются непрерывными, ограниченными и однозначными. Постоянные коэффициенты этого многочлена

$$\Psi = \sum_{i=0}^n c_i f_i \quad (2)$$

в этом методе определяются так, чтобы энергия системы была наименьшей. В силу произвольности выбора функций f_i , естественно, что величины $|c_i|^2$ и $|f_i|^2$ обычно не имеют прямого физического смысла.

Существенным недостатком обоих приближенных методов является невозможность заранее определить ошибку, которая допускается, когда расчет производится с данным числом членов разложения. В силу произвольности выбора функций f_i , при пользовании вариационным методом эта ошибка может быть особенно велика.

Расчет молекул является математически весьма сложной задачей. Точное решение уравнения Шредингера найдено только для простейшей молекулы — иона H_2^+ , а потому для расчета других молекул приходится прибегать к приближенным методам.

Представляется естественным искомую волновую функцию электронов молекулы попытаться представить в виде ряда по собственным функциям системы достаточно удаленных друг от друга атомов, расположенных в том же порядке, что и в готовой молекуле. Этот ряд должен содержать функции не только основных, но также и всех возбужденных состояний атомов. Впервые подобный расчет был сделан Гейтлером и Лондоном, чья работа положила начало применению квантовой механики к вопросам химической связи ¹². Эти авторы рассмотрели молекулу водорода и при расчете ограничились первым членом разложения, который учитывает только основные состояния атомов:

$$\Psi_1 = a(1)b(2) + a(2)b(1). \quad (3)$$

Здесь a и b означают собственные функции электронов изолированных атомов H_a и H_b , а индексы 1 и 2 — пространственные координаты первого и второго электронов.

Как известно, Гейтлер и Лондон показали, что знак «плюс» в функции (3) соответствует антипараллельной ориентации электронных спинов, при которой получается притяжение атомов, а знак «минус» соответствовал бы их параллельной ориентации, при которой атомы отталкиваются. Работа Гейтлера и Лондона имела принципиальное значение, поскольку

она установила природу гомеопольярной связи и показала причину «насыщаемости» химических связей.

При больших расстояниях между атомами водорода, когда энергия их взаимодействия много меньше энергии электронов изолированных атомов (перекрывание электронных оболочек мало), волновую функцию (3) можно рассматривать как первое приближение в методе возмущений. Наглядно эта функция изображается как результат наложения (суперпозиции) следующих состояний: первое, когда 1-й электрон находится вблизи атома H_a , а 2-й — вблизи атома H_b

$$a(1)b(2) \quad H_a^{\downarrow} \quad \uparrow H_b, \quad (I)$$

а второе — когда электроны поменялись своими состояниями

$$a(2)b(1) \quad H_a^{\uparrow} \quad \downarrow H_b. \quad (II)$$

Энергия возмущения, рассчитанная при помощи функции (3), при больших междуатомных расстояниях приближенно выражается следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \int \int \Psi_1 U \Psi_1^* dv_1 dv_2 = \frac{1}{2} \int \int [a(1)b(2) + a(2)b(1)]^2 U dv_1 dv_2 \quad (4)$$

(где dv_1 и dv_2 — элементы объема), а двойное интегрирование распространяется по всему пространству. Величина U равняется энергии кулоновского взаимодействия каждого из электронов с другим электроном и с «чужим» ядром плюс энергия кулоновского взаимодействия ядер. Выбранная форма волновой функции (3) дает такое распределение электронного облака, при котором в пространстве между ядрами его плотность оказывается больше суммы электронных плотностей каждого атома и потому энергия возмущения (4) оказывается отрицательной и по абсолютной величине больше, чем энергия взаимодействия недеформированных атомов. Отрицательный знак ε означает притяжение атомов. При больших междуатомных расстояниях метод Гейтлера—Лондона действительно дает вполне удовлетворительный результат для энергии системы.

Выражение для ε можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon = C + A, \quad (5)$$

где

$$C = \int \int a^2(1)b^2(2) U dv_1 dv_2 \quad (6)$$

и

$$A = \int \int a(1)b(1)a(2)b(2) U dv_1 dv_2. \quad (7)$$

Первый интеграл C представляет собой классическое кулоновское взаимодействие двух недеформированных атомов, а второй — A — представляет собой дополнительную энергию, связанную с упомянутой выше деформацией электронных оболочек при сближении атомов*. Эта величина A получила название «обменной энергии»; обычно говорят, что она обусловлена «обменом электронов» между атомными состояниями a и b . Так как для двух атомов водорода A по абсолютной величине в несколько

* В силу принципа Паули два слагаемых функции (3) должны иметь одинаковые постоянные коэффициенты (без учета нормировки их можно принять равными +1). К этому же приводит требование минимума энергии. Таким образом, в этом приближении при расчете молекулы H_2 последнее требование выполняется автоматически, если уже учтен принцип Паули. При расчете в более высоком приближении требование минимума энергии, вообще говоря, приходится удовлетворять отдельно. То же относится к системам с большим числом электронов.

раз больше C , то говорят также, что энергия взаимодействия в основном обусловлена «электронным обменом».

Понятие «электронного обмена» между атомами в случае больших междудерных расстояниях действительно имеет физический смысл, так как при этих расстояниях взаимодействие атомов мало и можно считать, что в распоряжении электронов имеются два состояния — (I) и (II). Однако утверждение, что энергия взаимодействия в основном обусловлена электронным обменом, является неверным. В самом деле, электронный обмен* является следствием самого общего свойства электронов — их тождественности, и происходит при сближении любых атомов и молекул как в случае их притяжения, так и в случае отталкивания. Что же касается образования связи, то оно является следствием деформации электронных оболочек атомов. Электронный обмен и деформация электронных оболочек возникают при сближении атомов одновременно, но ни один из этих эффектов не является следствием другого.

Уместно напомнить, что в квантовой механике имеются такие методы расчета молекул, как, например, метод Кулиджа и Джемса¹³, в котором в основу кладется представление искомой функции, совершенно отличное от функции Гейтлера — Лондона, и потому в этом методе не появляется никакого аналога «обменной энергии». Совершенно ясно, что это понятие не имеет прямого физического смысла.

При сближении атомов до расстояний, характерных для устойчивой молекулы, когда перекрывание электронных оболочек атомов становится значительным (т. е. когда величина энергии возмущения становится одного порядка с энергией электронов отдельных атомов), функции (I) и (II) перестают быть собственными функциями данной системы. И хотя математически представление функции Ψ в виде ряда по собственным функциям системы изолированных атомов продолжает оставаться законным, однако для молекулы ни одно из этих слагаемых не имеет более физического смысла, так как при близких расстояниях ни одна из этих функций не описывает какого-либо реально существующего в молекуле состояния.

Представление действительной волновой функции электронов в виде суммы двух членов (I) и (II) также имеет теперь только математический смысл в качестве первого грубого приближения вариационного метода. По этой причине понятие «электронного обмена» на близких междудерных расстояниях также теряет физический смысл. В самом деле, в случае близко расположенных атомов не может быть никакой речи о переходах электронов из состояния (I) в состояние (II), ибо этих состояний в такой системе нет; в невозбужденной молекуле H_2 оба электрона находятся в одном и том же, новом состоянии и имеют только разные спины.

Однако, несмотря на это, при интерпретации электронного строения молекулы в функции (I) и (II) часто продолжают вкладывать тот же смысл, что и на больших расстояниях, и говорят не только об электронном обмене между атомами, как о каком-то явлении, но и утверждают также, что связь в основном обусловлена «электронным обменом» или «обменной энергией». Таким образом, вместо действительных факторов, определяющих связь, которым была посвящена первая глава, в теории химической связи появляются фиктивные понятия, которые для молекулы не имеют прямого физического смысла.

Естественно, что расчет, основанный только на первом члене разложения (3), не мог дать хороших численных результатов. Рассчитанная энергия отличалась от истинной на 33%. Правда, этот результат был скоро значительно улучшен вариационным методом и погрешность была уменьшена до 13% (см., например,²), а расчет по методу Кулиджа и Джемса дал почти полное совпадение с опытом.

* Напоминаем, что речь идет о больших междоатомных расстояниях.

Насколько приблизительным является расчет Гейтлера — Лондона, сделанный на основе только одной функции (3), особенно ясно видно, если при помощи полученной таким способом энергии взаимодействия как функции расстояния между атомами H вычислить кривые средней потенциальной энергии молекулы H_2 и средней кинетической энергии ее электронов.

На рис. 5 приведена действительная кривая $\bar{V}$, полученная из опытных данных (пунктирная линия; ср. рис. 1), и кривая, рассчитанная в приближении Гейтлера — Лондона (сплошная линия)⁵. Мы видим, что на близких расстояниях нет даже качественного согласия с опытом. Аналогичное расхождение получается и для средней кинетической энергии*. Удовлетворительное совпадение имеется только на далеких расстояниях, где применима теория возмущений.

Пример молекулы водорода показал, насколько сложны математические расчеты молекул. Поэтому для многоатомных молекул пошли по пути значительного упрощения теории, чтобы ценой потери строгости получить возможность качественной интерпретации химических свойств молекул, а также получить приближенные формулы, которые иногда позволяют на основании одних экспериментальных данных вычислять другие.

Основное упрощение, которое делается при этом, заключается в пренебрежении всеми электронами, кроме валентных, причем энергия взаимодействия рассчитывается в первом приближении метода Гейтлера — Лондона, распространенного на случай системы многих электронов. Однако в отличие от молекулы водорода подобные расчеты не являются строгими даже при очень больших межутомных расстояниях, особенно когда в качестве одноэлектронных атомных волновых функций применяются так называемые «гибридизированные» функции. Поэтому эти расчеты находят себе обоснование только в рамках вариационного метода и к их результатам следует относиться с особой осторожностью. Тем не менее эти расчеты имели несомненное значение, так как, с одной стороны, они показали, что представления о мезомерии и делокализации связей, к которым химики пришли на основании анализа экспериментального материала, не противоречат общим принципам квантовой физики, а с другой стороны, они привели к некоторым новым представлениям, как, например, к представлению о зависимости взаимного влияния атомов в молекуле, определяющего ее многие химические свойства, от пространственной ориентации их электронных облаков.

Результаты подобных расчетов некоторых многоатомных молекул Паулинг интерпретировал совершенно в том же духе, в каком они интерпретировались в случае молекулы H_2 . Этот способ непосредственной, формальной интерпретации приближенных формул и расчетного метода он распространил в дальнейшем на любые молекулы и ввел в химию понятие «электронного резонанса».

Для дальнейшего изложения весьма существенно установить, что собственно сами авторы «теории резонанса» понимают под словом «резонанс».

Прямого определения этого понятия Паулинг не дает, а вводит его

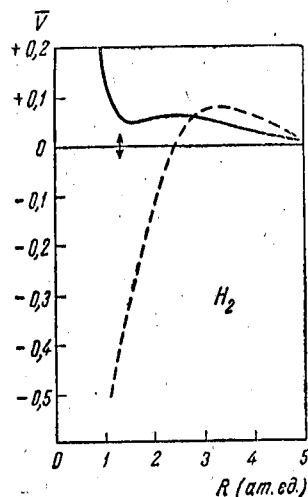


Рис. 5

* Это обстоятельство, разумеется, не обесценивает метода Гейтлера — Лондона, но служит предостережением против преувеличения ценности получаемых в этом приближении результатов.

следующим образом (¹⁴ стр. 20). Говоря о приближенном представлении искомой волновой функции молекулы в виде суммы

$$\psi = a\psi_I + b\psi_{II},$$

он замечает, что в определенных случаях «оптимальное значение b/a » может быть «по порядку величины близко к единице». «В этом случае, — продолжает Паулинг, — наилучшая волновая функция ψ будет частично образована из ψ_I и частично из ψ_{II} , и основное состояние системы будет, соответственно, изображаться обеими структурами I и II. Принято говорить, что такая система резонирует между структурами I и II».

Аналогично этому пишет Уэланд (⁸ стр. 47): «Если используют метод последовательных приближений и функции $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ могут быть каким-либо путем связаны с некоторыми определенными структурами рассматриваемой молекулы, то говорят, что молекула резонирует между этими структурами».

Таким образом, по Уэланду, получается, что если функции ϕ_i не удается связать с какими-либо «структурами», или если пользоваться другим методом, то в молекуле «резонанса» нет! Здесь комментарии излишни.

Из обоих приведенных определений следует, что «резонанс» не представляет собой явления*. Согласно определению Паулинга, «система резонирует» в том случае, если отношение численных коэффициентов при функциях ψ_I и ψ_{II} будет одного порядка величины с единицей. Если бы каждая из этих функций имела физический смысл, т. е. если бы каждая из них изображала состояние, объективно существующее в молекуле, то тогда с некоторым правом действительно можно было бы говорить о некотором явлении, которое условно можно было бы назвать «резонансом». Например, такая интерпретация закона в случае двух атомов водорода, находящихся на очень большом расстоянии друг от друга (ср. стр. 716). Однако в действительности функции ψ_i , которыми пользуются при подобных расчетах, для молекулы не имеют физического смысла, а вместе с тем не имеет физического смысла и «резонанс». Этот термин может служить лишь указанием на тот приближенный метод, который выбран для расчета молекулы. Если воспользоваться каким-либо другим методом, в котором искомая функция не представляется в виде линейной комбинации функций ψ_i (как, например, метод Кулиджа и Джемса), то понятия «квантово-механического резонанса» совсем не возникает. Отсюда видно, что концепция «резонанса» Паулинга в целом представляет собой условный способ качественного описания химических свойств молекулы, основанный на формальной интерпретации одного из приближенных методов расчета.

Однако, несмотря на очевидность этих выводов, Паулинг и его последователи в своих трудах всюду говорят о «резонансе», как о существующем объективно явлении, которое якобы обуславливает различные свойства молекулы ^{8, 14}. Так, уже при интерпретации электронного строения молекулы H_2 Паулинг пишет (¹⁴ стр. 30, 33): «...связь в молекуле водорода обусловлена, главным образом, резонансом двух электронов между двумя ядрами»; «Энергия двухэлектронной связи является в основном энергией резонанса, соответствующего перестановке двух электронов между двумя атомными орбитами». Такая трактовка основана на непосредственной, формальной интерпретации уравнений (3) и (5) и она, разумеется, по существу ничего не объясняет, а только вуалирует истинную сущность явления. Подобные же «объяснения» можно встретить и в некоторых других монографиях; например в монографии Сыркина и Дяткиной ¹⁵ мы

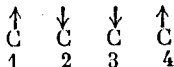
* Отметим, что в химической литературе часто слово «резонанс» фактически употребляется не в паулинговском смысле, а отождествляется с мезомерией¹⁶. Однако теория «резонанса» при таком определении существенно отличается от «теории» Паулинга.

читаем: «Таким образом, причиной взаимодействия нейтральных атомов является неразличимость электронов, их обмен и резонанс состояний».

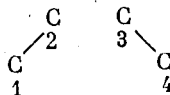
В основном концепция «резонанса» призвана описать строение молекул, в которых наблюдаются отступления от аддитивности. Наиболее простым примером является молекула бутадиена. Если в ней пренебречь всеми электронами, кроме четырех π -электронов, то при бесконечно большом удалении друг от друга атомов C искомую волновую функцию в приближении Гейтлера—Лондона можно представить в виде линейной комбинации двух функций

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2. \quad (8)$$

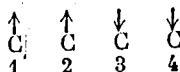
Функция Ψ_1 соответствует состоянию



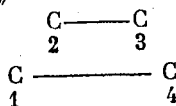
в котором (при всевозможных перестановках электронов между атомами) атомы (1,2) и (3,4) имеют электроны с противоположными спинами. Поэтому, если при помощи одной только функции Ψ_1 сделать расчет энергии, то полученное значение, отвечающее приближению Гейтлера—Лондона, будет соответствовать энергии следующей «структуры»



На этом основании говорят, что функция Ψ_1 описывает «структуру», в которой имеются связи 1—2 и 3—4. Аналогично этому функция Ψ_2 при бесконечно больших расстояниях между атомами соответствует состоянию



в котором атомы (2, 3) и (1, 4) имеют противоположные спины. Поэтому основываясь на приближении Гейтлера—Лондона, говорят, что функция Ψ_2 соответствует «структуре»



в которой имеются связи 2—3 и 1—4.

Из этого видно, что по существу «резонансные структуры» представляют собой условное изображение приближенных волновых функций, служащих для расчета молекулы по методу Гейтлера—Лондона, а объективно в молекуле, разумеется, этих «структур» нет*.

Расчет молекулы бутадиена при помощи функции (8) приводит к выводу о частичной делокализации π -связей (1—2) и (3—4). Однако, ввиду того что весь расчет является весьма приблизительным (первое приближение расширенного метода Гейтлера—Лондона), а самый эффект является весьма тонким, этот вывод нельзя признать обоснованным. Как мы видели в главе I, в действительности этот вопрос гораздо сложнее (ср. стр. 710). В зависимости от меядерного расстояния и степени деформируемости электронной оболочки в одном случае электронная плотность в пространстве между атомами с заполненными оболочками может стать больше суммы соответствующих плотностей изолированных атомов, а в

* Следует отметить существенную разницу между классической структурной формулой молекулы и «резонансной структурой» в понимании Паулинга. Первая является приближенным изображением непосредственно самой молекулы, а вторая — условным изображением приближенной математической функции, не имеющей прямого физического смысла.

других случаях может быть обратная картина независимо от того, имеется ли формальная возможность написать соответствующие «структуры» или нет.

Так как правила для построения этих «структур» совпадают с обычными правилами валентности, то не представляет труда написать всевозможные «структуры» для любой молекулы. Однако, как и в случае бутадиена, наличие одной только формальной возможности написать те или иные валентные «структуры» само по себе, разумеется, еще не может служить основанием для каких-либо выводов о строении и свойствах молекулы.

Расчет энергии, произведенный при помощи функции (8), приводит к более низкому значению, чем расчет при помощи одной только функции Ψ_1 . Эту разность энергий Паулинг интерпретирует как «энергию резонанса», которая «стабилизирует» молекулу. Возможность ее «экспериментального определения» он считает наиболее убедительным доказательством существования самого «резонанса».

В действительности, однако, «энергия резонанса» представляет собой простое математическое следствие вариационного принципа, согласно которому энергия электронной системы, вычисленная при помощи линейной комбинации определенного числа произвольных функций, будет всегда меньше (по абсолютной величине больше), чем при расчете с меньшим числом тех же функций.

Пользуясь вариационным методом, вместо одной из функций, изображаемых «резонансными структурами», можно было бы в сумму (2) подставить любую, даже самую нелепую функцию f_k (лишь бы она была антисимметричной, непрерывной, ограниченной и обращалась бы в нуль на бесконечности), и расчет с такой функцией Ψ неизбежно привел бы к меньшему значению энергии, чем расчет с функцией Ψ' , в которой слагаемое f_k не учитывалось*.

Таким образом, очевидно, что термин «энергия резонанса» не имеет прямого физического смысла. Что же касается так называемой «экспериментальной энергии резонанса», то она определяется как разность между энергией действительной молекулы (например, бензола) и энергией гипотетической молекулы с локализованными связями (например, структура бензола по Кекуле). Очевидно, эта разность энергий просто отражает отступления от аддитивной схемы органической химии, природа которых была выяснена в главе I, и связана с иным по сравнению с классической структурой — мезомерным — распределением электронной плотности. Относительную величину этой разности в некоторых простых случаях можно приближенно вычислить при помощи вариационного метода. Однако это обстоятельство, разумеется, вовсе не доказывает, что отступления от аддитивности обусловлены «резонансом», так же как возможность приближенного вычисления энергии связи H_2 при помощи метода Гейтлера—Лондона не является доказательством реальности «структур» I и II или реальности самого «резонанса».

Учитывая все сказанное выше, следует признать, что из всей концепции «резонанса» Паулинга для химии может иметь значение только предлагаемый ею способ обозначений**. Этот способ состоит в изображении молекулы набором «структур». Как отмечено во Введении, появление этого способа явилось шагом вперед по сравнению с классической теорией валентности, так как он давал возможность более полно учесть взаимное влияние атомов в молекулах. По существу этот способ представляет собой новый метод качественного учета мезомерии и других подобных эффектов, проявления которых в английской школе химиков

* Строго говоря, может быть и такой случай, когда функции Ψ и Ψ' приведут к одинаковым значениям энергии.

** Разумеется, при условии, если под «структурой» понимать не изображение приближенной математической функции, а приближенное изображение самой молекулы.

изображают более непосредственным образом при помощи дугообразных и прямых стрелок, указывающих направления смещения электронных оболочек.

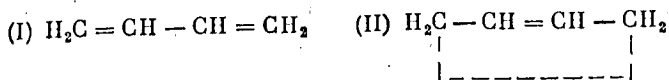
Однако, как видно из предыдущего, Паулинг и его последователи не ограничивают назначение концепции «резонанса» только ролью нового способа обозначений. Основной постулат, который не высказывается ими прямо, но на котором фактически строятся их исследования, гласит, что «резонанс» и «резонансные структуры» существуют объективно и определяют собой свойства молекулы. Основной целью «теории» Паулинг провозглашает стремление к тому, чтобы вывести свойства молекулы из «свойств» этих «резонансных структур». В начале своей монографии¹⁴ (стр. 45) Паулинг прямо пишет: «Если возникает вопрос о свойствах ковалентной связи с частично ионным характером, то для ответа необходимо рассмотреть соответствующие резонансные структуры». Эта идея, распространенная на любые молекулы, фактически служит основой «теории резонанса».

Таким образом, основная методологическая порочность «теории резонанса» Паулинга состоит в стремлении объяснить свойства молекулы не реальными физическими факторами, а «резонансом» этих несуществующих «структур», в стремлении поставить эти «структуры» над молекулой, в стремлении их абсолютизировать. Вместо того чтобы дать действительно физическую интерпретацию квантово-механических расчетов и действительно объяснить причины отступлений от аддитивности, причины явлений мезомерии, делокализации связей и т. п., Паулинг все это огульно „объясняет“ „резонансом структур“, понятие о котором получается только как результат произвольной интерпретации приближенного метода расчета.

Когда хотят изобразить молекулу при помощи набора «структур», то при их написании, как правило, руководствуются не только формальными правилами валентности, но в основном некоторой совокупностью известных экспериментальных фактов (свойства симметрии, химические аналогии, дипольный момент, длины связей и т. п.). В таком изображении по существу нет ничего порочного* и можно спорить лишь о том, насколько адекватно изображаются таким способом свойства молекулы. В результате таким путем обоснованного построения часто можно сделать некоторые правдоподобные предположения о распределении электронной плотности в молекуле, или об изменении в этом распределении под влиянием заместителей (мезомерия). Если же далее ставится вопрос об объяснении, например, химического поведения молекулы, то при действительно научном исследовании ответ ни в какой мере не может основываться на структурах как таковых, написанных только на основании формальных правил валентности (не говоря уже о том, что всегда необходимо учитывать условия реакции, в частности свойства второго реагента). Ответ должен опираться только на те выводы, которые вытекают из этих известных экспериментальных данных. По существу именно так поступают обычно химики, стоящие на твердой почве эксперимента; для них «структуры» действительно играют роль только способа обозначений, внутренне связанного с опытными данными (см., например,¹⁵). Когда же Паулинг и его последователи начинают видеть причину тех или иных свойств молекулы в самих «резонансных структурах» и ссылаться на них для «объяснения» этих свойств, тогда исследование неизбежно становится спекулятивным.

* Основоположник структурной теории А. М. Бутлеров писал¹⁵: «...принимая во внимание, что формулами, обозначающими изомерию, логически необходимо выражать настоящие частицы, т. е. некоторые химические отношения, в ней существующие, нетрудно прийти к убеждению, что всякий способ писания может быть хорош, лишь бы он с удобством выражал эти отношения».

Приведем один простой пример. На основании формальных правил валентности молекулу бутадиена можно изобразить двумя способами:



Известные экспериментальные факты, как, например, химические свойства, уменьшенная длина связи 2—3 по сравнению с длиной связи в предельных углеводородах, небольшое отклонение от аддитивности энергии (если за основу расчета принять структуру I), — говорят о том, что молекула бутадиена в действительности не может быть удовлетворительно изображена ни той, ни другой структурой (если в них вкладывать тот же смысл, что и в структурные формулы предельных углеводородов), но по своим свойствам является промежуточной по отношению к этим структурам. Поэтому можно условиться истинную молекулу изображать одновременно обеими структурами.

Сравнивая свойства молекул, имеющих чередующиеся двойные связи, естественно притти к идее о сопряжении (взаимодействии) этих двойных связей и к гипотезе об их частичной делокализации, с чем можно связать особенности химического поведения бутадиена.

Однако Паулинг считает такое описание бутадиена недостаточным. Основываясь на формальной интерпретации расширенного метода Гейтлера—Лондона, он провозглашает (¹⁴ стр. 216): «С новой точки зрения явление сопряжения обусловлено резонансом между обычной структурой и некоторыми структурами, содержащим на одну двойную связь меньше» (см., например, структуру II). Таким образом, Паулинг совершает подмену, в результате которой «резонанс структур» из условного наименования способа расчета молекулы превращается в явление, обусловливающее ее свойства, а сами «структуры» фактически перестают быть изображением самой молекулы и превращаются в нечто такое, что стоит над молекулой и предопределяет ее свойства. Совершенно ясно, что подобные заявления представляют собой чистейшую спекуляцию, так как нельзя же на самом деле считать, что расчетный метод, интерпретируемый как «резонанс структур», может объективно обуславливать какие-либо свойства молекулы. При каждом новом выборе функций f_i , из которых строится многочлен (2), или при пользовании каким-либо другим приближенным расчетным приемом мы, идя по этому пути формальной интерпретации, должны были бы «объяснять» сопряжение каждый раз новыми причинами, которые были бы, вообще говоря, столь же иллюзорны, как и «резонанс».

Некоторые сторонники «теории резонанса» Паулинга иногда пытаются изображение молекулы в виде набора «структур» сравнивать с разложением вектора по осям координат. При помощи этой аналогии они пытаются оправдать свое стремление объяснить свойства молекулы на основании «анализа» «резонансных структур». Однако принципиальная разница между составляющими вектора и «резонансными структурами» состоит в том, что величину проекций вектора можно измерить, а свойства несуществующих «структур» измерить принципиально невозможно. Эта аналогия между проекциями вектора и структурами была бы оправдана только в том случае, если бы «структуры» изображали собственные волновые функции данной молекулы и речь шла бы о малом возмущении молекулы. Но, как мы видели выше, в действительности дело обстоит совсем иначе.

Для того чтобы из концепции «квантово-механического резонанса» выделить рациональное зерно, необходимо решительно отбросить всякие попытки «объяснять» свойства молекулы ссылкой на «резонанс структур» и оставить последние только в качестве условного способа изображения молекулы, основанного на известных опытных данных. Этот способ обозначений может и в дальнейшем играть положительную роль в химии, однако это уже не будет собственно «теорией резонанса» Паулинга.

Подводя итоги, мы должны еще раз подчеркнуть, что квантовая механика и основные результаты ее применения в области теории химической связи являются несомненными завоеваниями науки. Порочна лишь паулиновская формальная интерпретация этих результатов, получившая название «электронного резонанса». Для того чтобы освободить современную теорию химической связи от ее недостатков, следует отказаться от паулиновской «резонансной» интерпретации приближенных квантово-механических расчетов. Следует отказаться от представления о «резонансе структур», как о каком-то объективно существующем явлении, от стремления выводить свойства молекулы из «свойств» этих «резонансных структур», от представления об «энергии резонанса», как об энергии какого-то специфического «квантово-механического эффекта», и от других аналогичных понятий, не имеющих прямого физического смысла. Большинство эффектов, которые Паулинг пытается «объяснить» при помощи «резонансных» представлений, без особого труда объясняется в теории мезомерии, причем физическое обоснование этих объяснений даст квантовая механика. Исключения составляют только некоторые эффекты, как, например, способность химических связей к «насыщению» и отступления от аддитивности в энергии, объяснения которых выходят за рамки теории мезомерии. Эти эффекты требуют специальной физической интерпретации, которую мы и попытались дать в главе I, основываясь на известных результатах квантовой механики.

Наряду с отказом от «теории» Паулинга надо всячески развивать и углублять действительные достижения современной теории химической связи, основанные, с одной стороны, на обобщении колоссального экспериментального материала, в особенности органической химии, и, с другой стороны, на результатах применения квантовой механики. Сюда относятся, например, учение о мезомерии, представление о делокализации связей, теория направленных валентностей, представление о зависимости взаимного влияния атомов в молекуле и ее химических свойств от пространственной ориентации электронных облаков, теория ориентации при замещении в бензольное кольцо и многое другое, имеющее самое актуальное значение для развития теоретической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику, ОГИЗ, 1944.
2. Паули, Общие принципы волновой механики, ОГИЗ, 1947.
3. Эйринг, Уолтер, Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.
4. Rosen, Phys. Rev., 1931, 88, 2099.
5. Slater, J. Chem. Phys., 1933, 1, 687.
6. Coulson, Bell, Trans. Faraday Soc., 1945, 41, 141.
7. Амдур, Pearlm, J. Chem. Phys., 1941, 9, 503.
8. М. В. Волькенштейн, Вестник Ленингр. университета, 1948, № 5.
9. Уэланд, Теория резонанса, ИЛ, 1948, стр. 47.
10. А. М. Беркенгейм, Основы теоретической химии, М., 1941; ЖРФХО, 1915, 47, 605.
11. К. Бутков, ЖЭТФ, 1931, 1, 39.
12. П. Соколов, Сборник работ по физ. химии, изд. АН СССР, стр. 91, 1945.
13. Heitler, London, Z. Phys., 1927, 44, 455.
14. James, Coolidge, J. Chem. Phys., 1933, 1, 825.
15. Паулинг, Природа химической связи, М.—Л., 1947.
16. Я. Сыркин, М. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, М.—Л., 1946, стр. 80.
17. А. Н. Несмеянов и В. А. Сазанова, Изв. ОХН АН СССР, 1949, № 4.
18. Г. Челинцев Очерки по теории органической химии, 1949.
19. А. М. Бутлеров, ЖРФ-ХО, 1885, 17, 20 (приложение к первому отделу после стр. 146).