

ОБ ОСНОВНЫХ ВОПРОСАХ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В. К. Семенченко (Москва)

ВВЕДЕНИЕ

Происходившее недавно совещание о состоянии теории химического строения в органической химии, созванное Отделением химических наук Академии Наук СССР, подтвердило данную ранее рядом советских ученых^{1, 2, 3} оценку основного направления квантовой химии — «теории» резонанса — как бесплодного и неправильного с теоретико-познавательной точки зрения. Большая заслуга в этом отношении принадлежит Татевскому², в статье которого дана наиболее обоснованная и подробная критика «теории» резонанса. Там показано также, что «теория» резонанса полностью отрицает теорию Бутлерова.

На совещании горячо обсуждался, кроме того, вопрос о применимости квантовой механики к решению химических проблем и о возможности согласования получаемых ею результатов с теорией строения Бутлерова, а также о дальнейшем развитии теории Бутлерова. Было высказано немало пессимистических заключений о дальнейшем развитии квантовой химии.

Нам кажется, что для правильной оценки возможности применения квантовой механики к проблеме химического строения и выяснения причин неудач и ошибок, характеризовавших развитие старой квантовой химии, необходимо проанализировать основные методы и некоторые понятия квантовой механики, а также границы применения этих методов. В настоящей статье мы попытаемся это сделать, а также сделаем попытку кратко разобрать и возможности применения других методов (статистического, векторного) для решения химических проблем. Чтение статьи требует от читателя знакомства с основами квантовой механики. В последнем параграфе изложение основных положений статьи дано без каких-либо математических формулировок.

1. НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА УРАВНЕНИЙ ШРЕДИНГЕРА И ДИРАКА, ИМЕЮЩИЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Квантовой химией называют обычно часть теоретической химии, пытающуюся объяснить свойства молекул на основании квантовой механики. Современная квантовая механика строится или на уравнении Шредингера или на уравнении Дирака. Поэтому мы начнем с обсуждения тех свойств этих уравнений, которые имеют значение при решении проблем химической связи. Такой анализ поможет сразу оценить возможности квантовой химии и строгость получаемых ею результатов. Начнем с уравнения Шредингера. Напишем его в полном виде для одного электрона, находящегося в некотором силовом поле, где его потенциальная энергия равна U :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi m}{h^2}(E - U)\psi = 0, \quad (1,1)$$

ψ — обозначает здесь некоторую функцию координат электрона, не совсем правильно называемую волновой функцией; E — полную энергию

электрона; U — потенциальную энергию электрона; m — его массу; h — постоянную Планка. Величина Δ представляет так называемый оператор Лапласа для прямоугольных координат, равный сумме вторых частных производных по x , y , z :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1,2)$$

Каждая физическая теория имеет своего рода глашатая, возвевающего читателя, что данная формула связана именно с этой теорией. Таким глашатаям квантовой теории является постоянная h , имеющаяся в уравнении (1,1). Однако глашатай электромагнитной теории и вместе с тем и теории относительности, постоянной c — скорости света, в уравнении (1,1) нет. Следовательно, уравнение Шредингера не учитывает конечной скорости распространения электромагнитного поля и, строго говоря, оно применимо только к квазистационарным процессам, где скорости движения v настолько малы, что членами $\frac{v}{c}$, $\frac{v^2}{c^2}$ и т. д. можно пренебречь. Дальше мы, действительно, увидим, что уравнение Шредингера получается из более точного уравнения Дирака (а также из других релятивистских уравнений квантовой механики), если мы положим, что $c \rightarrow \infty$. Заметим, поскольку это весьма важно для дальнейшего, что выражение силы $\vec{F}_H$, действующей на электрон в магнитном поле $\vec{H}$, имеет следующий вид:

$$\vec{F}_H = \frac{e}{c} [\vec{v} \cdot \vec{H}] = \frac{e}{c} vH \sin(\vec{v}, \vec{H}). \quad (1,3)$$

При $c \rightarrow \infty$, $F_H \rightarrow 0$ и, следовательно, уравнение Шредингера по самой своей сущности не может правильно передать взаимодействие электрона с магнитным полем. Действительно, теория эффекта Зеемана, полученная на основании уравнения Шредингера, не дает правильной картины явления расщепления спектральных линий в слабом магнитном поле: из нее вытекает только существование триплета, объясняемого и классической теорией электрона, в то время как на самом деле наблюдаются весьма сложные формы расщепления, неудачно называемые аномальным эффектом Зеемана, хотя они по существу соответствуют именно нормальному эффекту. Уравнение Шредингера не может объяснить также и сложной структуры (мультиплетности) спектральных термов в отсутствие магнитного поля. Заметим, что мультиплетность z тесно связана с валентностью W данного атома, превышая ее на единицу:

$$z = W + 1. \quad (1,4)$$

Напомним, что мультиплетностью называют число подуровней, на которые расщепляется какой-либо энергетический уровень (терм). Так, например, у щелочных металлов некоторые уровни расщепляются на два подуровня; электроны, переходя с этих подуровней на одиночные уровни, дают двойные линии, наиболее известным примером которых является желтый дублет натрия.

Уже одно это показывает, что любая теория, основанная только на уравнении Шредингера, вряд ли способна правильно объяснить даже простейшие факты из области химии.

Для того чтобы ясно представить себе те положения, которыми должно быть дополнено уравнение Шредингера, мы кратко рассмотрим главнейшие свойства уравнения Дирака. Если электрон находится в поле, характеризующем электростатическим потенциалом ϕ и векторным потенциалом $\vec{A}$, то уравнение Дирака может быть написано таким образом:

$$\left\{ \left(E + e\varphi + \frac{\hbar^2}{8\pi m} \Delta \right) + \frac{1}{2mc^2} (E + e\varphi)^2 + i \frac{eh}{2\pi mc} (\vec{A} \text{ grad}) - \right. \\ \left. - \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - \frac{eh}{4\pi mc} (\vec{\sigma} \vec{H}) - i \frac{eh}{4\pi mc} (\vec{\alpha} \vec{E}) \right\} \psi = 0. \quad (1,5)$$

Напомним, что векторный потенциал $\vec{A}$ связан с вектором напряженности магнитного поля $\vec{H}$ следующим образом:

$$H = \text{rot } \vec{A}; \text{ т. е. } H_x = \frac{\partial \vec{A}_y}{\partial z} - \frac{\partial \vec{A}_z}{\partial y} \text{ и т. д.}$$

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

где c — означает скорость света; $\vec{\sigma}$ — вектор спина, слагающие $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ которого определяются так называемыми спиновыми матрицами, так же как и слагаемые вектора $\vec{\alpha}^*$. Разберем физический смысл уравнения Дирака. Прежде всего подчеркнем, что если положить $c \rightarrow \infty$, то все члены уравнения Дирака, кроме первых трех, заключенных в скобку, исчезают и получается уравнение Шредингера, хотя написанное несколько иначе, чем (1,1):

$$\frac{\hbar^2}{8\pi m} \Delta \psi + (E + e\varphi) \psi = 0. \quad (1,1')$$

Умножая его на $\frac{8\pi m}{\hbar^2}$ и замечая, что заряд электрона $e = -e$, а $e\varphi = -U$, т. е. равно потенциальной энергии электрона, мы получаем уравнение Шредингера в обычной форме:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi m}{\hbar^2} (E - U) \psi. \quad (1,1)$$

Второй, третий и четвертый члены уравнения Дирака (1,5) представляют собой поправки, общие для релятивистского уравнения, как в форме, данной самим Шредингером, так и Дираком. Мы не будем останавливаться на этих членах, поскольку их значение для квантовой химии, по крайней мере в настоящее время, неясно. Однако следующая часть уравнения, именно

$$-i \frac{eh}{4\pi mc} (\vec{\sigma} \vec{H}), \quad (1,6)$$

имеет для вопросов химической связи чрезвычайно большое принципиальное значение, почему мы и разберем ее подробнее. Физический смысл этого выражения заключается в том, что оно дает нам потенциальную энергию U_H электрона в магнитном поле напряженности $\vec{H}$:

$$U_H = -\frac{eh}{4\pi mc} (\sigma_x H_x + \sigma_y H_y + \sigma_z H_z). \quad (1,6')$$

Поэтому можно толковать множители перед H_x , т. е.

$$-\frac{eh}{4\pi mc} \sigma_x; -\frac{eh}{4\pi mc} \sigma_y; \frac{eh}{4\pi mc} \sigma_z,$$

как составляющие собственного магнитного момента электрона M_x, M_y, M_z . Как известно, еще в 1925 г. чисто экспериментальные факты вынудили признать, что у электрона имеется собственный магнитный момент, не связанный с орбитальным магнитным моментом, возника-

* Конечно, матрицы, определяющие $\vec{\alpha}$, иные, чем $\vec{\sigma}$.

ющим в результате движения электрона вокруг ядра. Следовательно, наличие такого добавочного собственного магнитного момента вытекает из уравнения Дирака без введения каких-либо дополнительных предположений. Это свойство уравнения Дирака значительно повысило доверие к его выводам при появлении его работы в 1928 г., хотя нужно заметить, что вытекающее из уравнения (1,5) наличие дополнительного электрического момента электрона, предсказанного также и Френкелем⁴, не подтверждается опытом. Впрочем, поскольку это выражение является чисто мнимой величиной, оно, по мнению Дирака, не имеет физического смысла⁵. Что касается собственного магнитного момента электрона $\vec{M}$, то теория Дирака предсказывает не только его существование, но и позволяет вычислить его величину, хорошо согласующуюся с экспериментальным значением

$$M = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,9273 \cdot 10^{-20}. \quad (1,7)$$

Кроме того, из уравнения Дирака вытекает еще одно весьма важное следствие: собственный магнитный момент может иметь только две ориентации по отношению к магнитному полю — или параллельно ему или антипараллельно против него. Наличие собственного магнитного момента электрона связано с существованием собственного механического момента

$p = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{2}$. Отношение этих моментов равно $\frac{e}{m_0c}$, в то время как отношение орбитальных моментов равно $\frac{e}{2m_0c}$. Опыты Барнета еще в 1914—

1915 гг. дали первое значение, противоречившее теории Бора, подтверждавшейся неверными экспериментальными данными Эйнштейна и де-Хааза. Впоследствии Эйнштейн и де-Хааз также получили результаты, согласные с выводами Барнета.

Уравнение Дирака правильно объясняет магнитные свойства атома, чего не может сделать уравнение Шредингера. На основании уравнения Дирака можно вычислить значение g , так называемого множителя Ланде, входящего во все формулы, относящиеся к магнитным свойствам атомов. Значение этого множителя позволяет предсказать расщепление спектральных линий в магнитном поле и магнитный момент атома. Уравнение Дирака предсказывает также и расщепление спектральных линий в отсутствие магнитного поля, тонкую структуру спектральных линий, не объясняемую уравнением Шредингера. Само уравнение Шредингера, как мы уже говорили (1,1') получается из уравнения Дирака (1,5) при $c \rightarrow \infty$, что приводит к исчезновению ряда членов уравнения Дирака, а в том числе и члена, представляющего магнитную энергию электрона U_H ,

$$U = -\frac{eh}{4\pi mc} (\vec{\sigma}, \vec{H}),$$

где $\vec{\sigma}$ — так называемый вектор спина (см. стр. 716), откуда ясно, что уравнение Шредингера по самой своей природе не может дать правильных результатов при рассмотрении магнитных явлений. Критика теории Шредингера и основы теории Дирака наиболее просто изложены в книге Де-Броули⁶. Следует, однако, отметить, что перевод этой книги, выполненный под редакцией Е. М. Лифшица, крайне неудачен.

2. ЗАДАЧА МНОГИХ ТЕЛ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Предположим, что мы имеем систему, аналогичную молекуле, состоящую из нескольких ядер и электронов. Для упрощения последующих рассуждений можно считать ядра неподвижными. Это упрощение не

повлияет на правильность тех выводов, которые являются наиболее важными. Обозначим координаты электронов через x_i, y_i, z_i , тогда уравнение Шредингера для нашей системы можно написать таким образом:

$$\left\{ \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi m} \Delta_i + (E - U) \right\} \psi = 0, \quad (2,1)$$

где

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

Для упрощения написания уравнений здесь и в дальнейшем мы будем пользоваться атомными единицами Хартри, считая заряд e , массу электрона m и элементарный момент количества движения $\frac{\hbar}{2\pi}$ за единицы. Массы ядер не входят в уравнение (2,1), так как, вводя предположение о неподвижности ядер, мы, тем самым, считаем, что их массы стремятся к бесконечности. В атомных единицах уравнение (2,1) примет вид:

$$\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i \psi + (E - U) \psi = 0. \quad (2,1')$$

В этом случае ψ будет функцией координат всех электронов, а U будет представлять потенциальную энергию взаимодействия всех ядер и электронов друг с другом, включая, конечно, и энергию взаимодействия одинаковых частиц. К вопросу о возможности решения (2,1) в общем виде мы вернемся в п. 5, а сейчас рассмотрим применение уравнения Дирака к проблеме многих тел. Вообще говоря, как это отмечает и сам Дирак⁷, нельзя построить общую систему релятивистской квантовой механики аналогично нерелятивистской теории (т. е. уравнению Шредингера). Нельзя или во всяком случае до недавнего времени было неизвестно*, как можно написать уравнение Дирака для системы из нескольких движущихся частиц. Эта особенность уравнения Дирака чрезвычайно ограничивает область его применения. Мы подчеркиваем, что здесь речь идет не о каких-либо чисто математических трудностях решения уравнения Дирака, а о невозможности самого написания его для случая системы, состоящей из нескольких электронов. Неизвестно было, каков будет сам вид уравнения Дирака в этом случае, а поэтому, конечно, и то, как его нужно решать. В настоящее время положение изменилось, как это показано ниже (стр. 719).

3. ЗНАЧЕНИЕ РАССМОТРЕННЫХ СВОЙСТВ УРАВНЕНИЙ ШРЕДИНГЕРА И ДИРАКА ДЛЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Как известно, рассмотрение химических и оптических свойств атомов различных элементов, т. е. сущности периодического закона Менделеева, привело Стонера⁸ и Мэн-Смайса⁹ еще в 1924 г. к формулировке правила, ограничивающего число электронов, двигающихся одинаковым образом. Энергия и характер движения электронов в атоме определяются квантовыми числами. В 1924 г. собственный магнетизм электрона еще не был открыт и считалось, что три квантовых числа определяют его состояние. Мы подчеркиваем роль периодического закона при открытии правила Стонера, поскольку в литературе часто встречаются утверждения обратного характера. В 1925 г., после открытия собственного магнетизма

* До появления работы Ю. М. Широкова¹¹, указавшего способ нахождения уравнения Дирака для систем из нескольких частиц. Более ранние работы, относящиеся к приближенной релятивистской теории атома гелия, показывают скорее те трудности, которые возникают при постановке многоэлектронной задачи в теории Дирака, чем те возможности, которые она открывает.

электрона, Паули¹⁰ смог дать правилу Стонера более правильную формулировку, являющуюся в настоящее время общепринятой: в системе, состоящей из N электронов, характер движения различных электронов, определяемый четырьмя квантовыми числами, не может быть тождественным. Поэтому квантовые числа электронов не могут быть все одинаковыми и хотя бы одно из этих чисел должно иметь иное значение. Последовательное приложение этого правила Паули, которое, впрочем, гораздо справедливее было бы называть правилом Стонера — Паули, привело к неожиданному результату, состоявшему в том, что магнитные свойства атомов и молекул оказались теснейшим образом связанными с их химическими свойствами и определяющими возможность образования химической связи и ее качественное различие от других видов связей — насыщенность. Количественные поправки, даваемые уравнением Дирака, к результатам, вытекающим из уравнения Шредингера, весьма малы; это большей частью эффекты второго порядка, но принципиальное их значение огромно, так как они приводят к наличию у электрона свойств, не выводимых из уравнения Шредингера. Следовательно, наличие собственного магнетизма электрона, теоретически предсказанного Дираком, имеет первостепенное значение для понимания химических явлений. Однако, как мы уже видели, само уравнение Дирака не могло (кроме одного случая, который мы рассмотрим в п. 7) быть применено для непосредственного решения задач квантовой химии, поскольку мы не умели не только решать, но даже написать его для задачи, относящейся к системам с двумя или более электронами*. Таким образом, первый вывод, к которому мы приходим на основании анализа основных свойств уравнений Дирака и Шредингера, имеет чисто отрицательный характер: до недавнего времени квантовая механика не могла не только решить, но даже написать точное уравнение простейшей задачи квантовой химии, задачи о молекуле водорода, состоящей из двух ядер и двух электронов. Мы обращаем внимание читателя на этот вывод, потому что в некоторых работах по квантовой химии значение ее несомненно преувеличивалось, особенно в отношении принципиальной стороны и строгости ее выводов. Вообще говоря, возможность точного решения основных уравнений физических теорий является скорее приятным и редким исключением, чем общим правилом. Однако выводы теории, основное уравнение которой не может быть не только решено, но даже написано, особенно в тех случаях, когда они хотя бы частично противоречат опыту, вряд ли заслуживают доверия. В то же время пессимистический вывод о невозможности и ненужности применения квантовой механики к химии также является неверным. Во-первых, как мы уже сказали, редко удается найти точное решение основных уравнений данной задачи; во-вторых, именно при применении различных приближенных методов и при сравнении получаемых ими результатов друг с другом и с опытом удается часто найти правильные пути и для точного решения задачи или несколько иной ее формулировки, допускающей точное решение. При историческом развитии квантовой механики выход из создавшегося положения был найден таким образом: точным уравнением является уравнение Дирака, но мы не знали, как написать его для многоэлектронной проблемы. Однако известно, что количественно решение уравнения Дирака лишь на малые величины отличается (кроме тех случаев, когда играет роль магнитное поле) от решений, получаемых из уравнения Шредингера. Поэтому считают, что в задачах квантовой химии могут быть использованы решения уравнения Шредингера, умноженные на так называемые спиновые функции, отражающие магнитные свойства электронов. Правила построения таких функций, данные Паули еще до появления уравнения Дирака, излагаются во всех книгах по квантовой механике молекул и многоэлектронных атомов; поэтому мы не будем

* См. сноску на стр. 718.

здесь на них останавливаться. Заметим лишь, что теория Паули является весьма несовершенным отражением действительных свойств электрона. Она не может даже предсказать расщепления спектральных уровней в отсутствие магнитного поля, т. е. того упоминавшегося раньше явления мультиплетности, которое, как мы подчеркивали, тесно связано с валентными свойствами атомов. Поэтому можно думать, что комбинация феноменологической (поскольку магнитный момент электрона в ней вводится, а не выводится) теории Паули с уравнением Шредингера не является надежной основой для построения квантовой химии. Еще раз подчеркиваем, что уравнение Шредингера совершенно не отражает магнитных свойств самого электрона.

Отметим также, что благодаря тому, что каждое из решений уравнения Шредингера можно умножить на любую из возможных спинных функций, число возможных полных функций становится больше числа решений уравнения Шредингера и спинных функций, взятых отдельно. Однако, поскольку всякая сложная электронная система должна удовлетворять принципу Паули, а принципу Паули удовлетворяют только так называемые антисимметричные решения уравнений квантовой механики, то число возможных полных функций этим ограничивается. Напомним, что антисимметричными функциями называются функции, меняющие знак при перестановке переменных, от которых они зависят.

4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОБЛЕМЫ. МЕТОД ГАЙТЛЕРА-ЛОНДОНА

Появившаяся в 1927 г. работа Гайтлера и Лондона¹² была первой работой, в которой объяснялась с точки зрения квантовой механики возможность образования молекулы водорода и, тем самым, по крайней мере принципиально, — возможность образования гомеополарных молекул вообще. Как известно, боровская теория не могла решить даже простейшей из химических задач — задачи о молекуле H_2 . Успех применения уравнения Шредингера к этой задаче, несомненно, привел к переоценке не столько самих результатов работы Гайтлера и Лондона, сколько примененного ими метода. Последующие исследователи пользовались преимущественно той же схемой расчета, что и Гайтлер и Лондон, и, что гораздо хуже, делали на основании их результатов некоторые заключения общего характера, неправильность которых мы здесь покажем. Работа Гайтлера и Лондона излагается (и при этом совершенно одинаково) во всех книгах по квантовой механике и химии. Поэтому напомним только основные ее положения, необходимые для дальнейшего обсуждения. Если мы имеем систему, состоящую из двух протонов a и b и двух электронов 1 и 2 , взаимодействующих друг с другом, то уравнение Шредингера для такой системы имеет вид:

$$\frac{1}{2} \{\Delta_1 + \Delta_2\} \psi + \left\{ E - \frac{1}{R_{ab}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} \right\} \psi = 0; \quad (4,1)$$

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

где R_{ab} — обозначает расстояние между протонами, r_{12} — между электронами, а r_{a1} , r_{b1} , r_{a2} , r_{b2} — между протонами и электронами; ψ — является функцией координат обоих электронов $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ (ядра считаются закрепленными) и ψ зависит от R_{ab} только параметрически. В случае двух атомов водорода, находящихся на настолько большом расстоянии друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь ($R_{ab} \rightarrow \infty$, $r_{b1} \rightarrow \infty$, $r_{a2} \rightarrow \infty$, $r_{12} \rightarrow \infty$), уравнение (4,1) можно написать иначе:

$$\frac{1}{2} \{\Delta_1 + \Delta_2\} \psi + \left(E + \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right) \psi = 0. \quad (4,2)$$

Уравнение (4,2) легко разделяется на два уравнения для двух отдельных атомов водорода, поскольку для каждого из них можно написать уравнение Шредингера:

$$\frac{1}{2} \Delta \psi + \left(E + \frac{1}{2} \right) \psi = 0.$$

Следовательно, если обозначить через λ параметр разделения, то этими двумя уравнениями будут:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \Delta_1 \psi + \left(E_1 + \lambda + \frac{1}{r_{a1}} \right) \psi &= 0; \\ \frac{1}{2} \Delta_2 \psi + \left(E_2 - \lambda + \frac{1}{r_{b2}} \right) \psi &= 0, \end{aligned} \quad (4,3)$$

причем $E_1 + E_2 = E$.

Идея работы Гайтлера и Лондона состоит в том, что авторы рассматривают в качестве исходного уравнение (4,2), т. е. два отдельных изолированных атома водорода. Решение уравнений (4,3), на которые распадается уравнение (4,2), известно и, следовательно, известно и решение уравнения (4,2). Шредингер еще в первых работах 1926 г. показал, что для решения проблем квантовой механики можно применить метод возмущений, впервые предложенный Релеем для решения некоторых задач акустики. При применении этого метода считают, что возмущение, т. е. та дополнительная энергия, которая возникает благодаря действию на первоначальную «невозмущенную» систему, мала по сравнению с собственной энергией системы. Невозмущенная система Гайтлера и Лондона представляет собой два изолированных атома водорода, а «возмущенная» — молекулу H_2 . Возмущение определяется суммой членов

$$-\frac{1}{R_{ab}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{a2}},$$

т. е. энергией взаимодействия ядер друг с другом $\left(\frac{1}{R_{ab}} \right)$, электронов друг с другом $\left(\frac{1}{r_{12}} \right)$ и ядер с «чужими» электронами $\left(\frac{1}{r_{b1}}, \frac{1}{r_{a2}} \right)$. Все эти члены могут иметь в молекуле H_2 такую же величину, как и энергия взаимодействия электронов со своими ядрами $\left(\frac{1}{r_{a1}}, \frac{1}{r_{b2}} \right)$, поэтому предположение о малости возмущения не выполняется. Но в данном случае это обстоятельство не имеет принципиального значения. Гораздо важнее, что физический образ молекулы строится как наложение физических образов двух изолированных атомов, в результате чего свойства, присущие самой молекуле как целому теряются или, в лучшем случае, искажаются. Мы хотим остановиться прежде всего на одном из таких искаженных свойств, на так называемых обменных силах.

Заметим прежде всего, что необходимо сделать одно весьма важное замечание относительно ψ — решения уравнения (4,2). Поскольку (4,2) распадается на два уравнения (4,3), его решение ψ_{12} является просто произведением решений (4,3), т. е.:

$$\psi_{12} = \psi_1(a_1) \psi_2(b_2), \quad (4,4)$$

где $\psi_1(a_1)$ обозначает решение для H -атома, состоящего из ядра a и электрона 1; $\psi_2(b_2)$ — для ядра b и электрона 2. Однако в молекуле водорода ядра и электроны теряют свою индивидуальность, являясь вполне

тождественными и неразличимыми; поэтому функция ψ_{21} , получающаяся при обмене электронов между ядрами, также должна быть решением уравнения (4,2). Мы имеем, следовательно, для системы с одной и той же энергией E_{12} два решения:

$$\psi_{12} = \psi_1(a_1) \psi_2(b_2); \quad \psi_{21} = \psi_1(a_2) \psi_2(b_1), \quad (4,5)$$

т. е. наша система является вырожденной. Предположим, что ψ [решение уравнения (4,2)], представляет собой сумму ψ_{12} и ψ_{21} , умноженных на некоторые постоянные коэффициенты c_1 и c_2 :

$$\psi = c_1 \psi_{12} + c_2 \psi_{21}. \quad (4,6)$$

Метод возмущений дает для вырожденной системы следующие значения квантово-механической средней энергии возмущения в нулевом приближении*:

$$\Delta E_1 = \frac{U+V}{1+S^2}; \quad \Delta E_2 = \frac{U-V}{1+S^2}, \quad (4,7)$$

где

$$U = \int \psi_1^2(a_1) \psi_2^2(b_2) \left(\frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2; \quad (4,8)$$

$$V = \int \psi_1(a_1) \psi_2(b_2) \psi_1(a_2) \psi_2(b_1) \left(\frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) dx_1 \dots dz_2. \quad (4,9)$$

$$S^2 = \int \psi_1(a_1) \psi_2(b_2) \psi_1(a_2) \psi_2(b_1) dx_1 \dots dz_2. \quad (4,10)$$

Величина U представляет собой обычное среднее от кулоновского взаимодействия ядер и электронов. Выясним смысл второго интеграла V ; в него входят четыре функции ψ , относящиеся к атому водорода, построенному из ядра a и электрона 1 [$\psi_1(a_1)$], ядра b электрона 2 [$\psi_2(b_2)$], ядра a и электрона 2 [$\psi_1(a_2)$] и ядра b и электрона 1 [$\psi_2(b_1)$]. Таким образом, здесь квантово-механическое усреднение ведется по всем возможным четырем комбинациям ядер и электронов и учитывается возможный обмен электронов между ядрами. Поэтому Гайтлер и Лондон назвали этот интеграл «обменным» интегралом и ввели представление о специфических обменных силах, не известных классической механике.

Однако появление обменного интеграла связано исключительно с представлением о величине ψ по уравнению (4,6), как о сумме ψ_{12} и ψ_{21} . Поскольку среднее значение энергии возмущения ϵ определяется в нулевом приближении уравнением

$$\epsilon = \frac{\int \psi^2 \epsilon dx_1 \dots dz_2}{\int \psi^2 dx_1 \dots dz_2},$$

ясно, что если представить ψ в виде суммы, то появляются удвоенные произведения различных членов этой суммы, которые и были истолкованы Гайтлером и Лондоном, как обменная энергия.

Так как по уравнению (4,4')

$$\psi_{12} = \psi_1(a_1) \psi_2(b_2)$$

и

$$\psi_{21} = \psi_1(a_2) \psi_2(b_1),$$

* Нулевым приближением называется такое, в котором усреднение производится при помощи функций, относящихся к невозмущенной системе, т. е. в данном случае функций ψ_1 , ψ_2 , относящихся к свободным атомам водорода. Вывод уравнений (4,7) — (4,10) можно найти в любом учебнике квантовой химии.

то уравнение (4, 6) можно всегда представить при некоторых значениях c_1 и c_2 как детерминант:

$$\psi = A \begin{vmatrix} \psi_1(a_1), \psi_1(a_2) \\ \psi_2(b_1), \psi_2(b_2) \end{vmatrix} = A \{ \psi_1(a_1) \psi_2(b_2) - \psi_1(a_2) \psi_2(b_1) \}, \quad (4,6')$$

где A — некоторая постоянная. Следовательно, предположение о возможности представления ψ -функции всей системы в виде детерминанта, составленного из функций отдельных электронов, отнесенных ко всем ядрам, неизбежно приводит к появлению в выражении энергии в нулевом приближении обменных членов, не появляющихся в том случае, когда для полной ψ -функции выбрана какая-либо другая форма.

Во многих работах по квантовой механике подчеркивается, что обменные силы имеют «неэлектростатическое» происхождение. Для того чтобы убедиться в неправильности этого утверждения, достаточно рассмотреть последний (в круглых скобках) множитель уравнения (4,9). Этот множитель представляет собой не что иное, как электростатическую энергию взаимодействия ядер электронов друг с другом и ядер с «чужими» электронами. Совершенно ясно, что если эта электростатическая энергия равна нулю, то будет равен нулю и интеграл (4,9); т. е. если нет электростатического взаимодействия, то нет и никакого обмена. То же самое относится, конечно, и к другим видам энергии, например магнитной, гравитационной и т. д. Так, например, в уравнении (4,9) не учитывается гравитационное взаимодействие ядер и электронов и поэтому там нет и соответствующего обменного интеграла. Следовательно, совершенно ясно, что обменная энергия представляет собой энергию обычных форм взаимодействия частиц, но усредненную несколько иным способом.

Покажем теперь, что обменные силы являются следствием применения данного метода и поэтому не отражают физической реальности или если и отражают ее, то в чрезвычайно искаженном виде. Заметим прежде всего, что самое определение обменных сил не однозначно, а зависит от того, какое состояние соответствует невозмущенному уравнению. Так как свойства самой молекулы H_2 не зависят от того, каким образом она возникает, мы можем считать за невозмущенное состояние также ион H_2^+ и свободный электрон. Уравнение, соответствующее этому невозмущенному состоянию, получится из (4,1), если мы положим r_{12}, r_{a2} и $r_{b2} \rightarrow \infty$; оно будет иметь следующий вид:

$$\frac{1}{2}(\Delta_1 \psi_u + \Delta_2 \psi_u) + \left\{ E - \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b1}} \right\} \psi_u = 0, \quad (4,11)$$

Энергия возмущения ΔE_1 равна

$$\Delta E_1 = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}}. \quad (4,12)$$

Мы опять будем иметь «обменное вырождение», поскольку ион H_2^+ может быть построен как из ядер a, b и электрона 1, так и из ядер a, b и электрона 2. Поэтому получится еще уравнение:

$$\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) \psi_u + \left\{ E - \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} \right\} \psi_u = 0. \quad (4,11')$$

Переменные разделяются в обоих уравнениях и решения этих уравнений будут иметь вид:

$$\psi'_u = \psi_1 \psi_{ab2}; \quad \psi''_u = \psi_2 \psi_{ab1}, \quad (4,13)$$

где ψ_{abi} обозначает решение для иона водорода, состоящего из ядер a , b и i -го электрона.

Решение ψ (4,11) и (4,11') представляет линейную комбинацию этих решений:

$$\psi = c'_1 \psi' + c'_2 \psi'' \quad (4,14)$$

Обменный интеграл V будет иметь вид:

$$V = \int \psi_1 \psi_2 \psi_{ab1} \psi_{ab2} \left(\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{12}} \right) dx_1 \dots dz_2 \quad (4,15)$$

Следовательно, обменная энергия будет иной и сам обмен будет состоять в том, что электроны поочередно будут делаться свободными. Примером непоследовательности является предположение о возможности соединения обоих способов и построения новой функции, содержащей в качестве слагаемых и ψ_1 , полученное при условии, что за невозмущенное состояние приняты два Н-атома, и ψ_{ab} , найденное решением уравнения, для которого невозмущенным состоянием является ион H_2^+ и свободный электрон. Нелепость этой идеи заключается в том, что реально существует только молекула водорода H_2 и уравнение (4,1) отображает эту реально существующую молекулу*. Не умея решать это уравнение, подбирают некоторое более простое «невозмущенное» уравнение, решение которого неизвестно. Совершенно необязательно, чтобы «невозмущенное» уравнение соответствовало реализуемому в действительности состоянию системы, однако совершенно ясно, что независимо от выбора «невозмущенного» уравнения все получаемые решения, в достаточно высокой степени приближения, сходятся к тому единственному решению, которое соответствует невозмущенному уравнению (4,1). Если бы этого не было, то метод возмущений находился бы в противоречии с законом сохранения энергии, поскольку энергия образования любой молекулы не должна зависеть от пути ее образования. Чем точнее оба приближения, тем ближе они друг к другу и к точному решению. Построением линейных комбинаций из двух недостаточно точных решений и подбором коэффициентов можно, конечно, подогнать на определенном участке ход комбинаций к ходу точной функции, но за пределами этого участка не только значения, но даже свойства комбинаций могут резко отличаться от свойств функций.

С таким же основанием можно было бы утверждать, что наилучшее значение давления реального газа дается линейной комбинацией p , полученных из всех известных 150 уравнений состояния¹³, умноженных на произвольные коэффициенты, определяемые по вариационному методу.

Известно, например¹⁴, что парабола, т. е. аperiodическая функция, может быть в некоторой области чрезвычайно точно аппроксимирована синусоидой, т. е. периодической функцией. К сожалению, такое неправильное чисто махистское истолкование приближенных методов квантовой механики привело к возникновению понятия резонанса и многоструктурности молекул, развитого в основном Паулингом¹⁵ и его последователями^{16, 17}. Кажущиеся успехи этого метода в отдельных случаях основаны на том, что при помощи вариационных методов можно найти такие коэффициенты линейной комбинации функций, аппроксимирующих некоторую функцию, что полученное значение линейной комбинации будет приближением лучшим, чем те, из которых построена сама комбинация. Взятые в отдельности функции могут иметь свойства, совершенно отличные от искомой. Впрочем, поскольку критика «теории» резонанса уже была дана в журнале «Успехи химии», в статьях Соколова¹, а также в работах

* Конечно, ион H_2^+ также может существовать как реальная молекула, но ему соответствует другое, чем (4,1) уравнение Шредингера.

Татевского² и Татевского и Шахпаронова³, здесь она подробно рассматриваться не будет. Татевский особенно убедительно показал, что невозможные уравнения и их решения не могут отражать свойств молекулы H_2 .

Заметим еще, что при интеграции точного уравнения данной проблемы, пределы интеграции для обоих электронов одинаковы, т. е. все их возможные положения уже учтены и получаемые значения энергии E содержат в себе энергию, возникающую при попадании одного электрона на место другого. Кроме того, понятие об обменной энергии противоречит принципу неразличимости электронов, из которого оно возникло, и является квантово-механическим аналогом парадокса Гиббса. Если бы обменная энергия была реальной физической величиной, то по ее наличию или отсутствию мы могли бы судить о наличии или отсутствии обмена местами между тождественными частицами, хотя физическое содержание принципа неразличимости заключается в том, что системы, построенные из одинакового числа тождественных частиц, находящихся в одинаковых состояниях, физически тождественны. При обычном вырождении системы частицы, различаясь квантовыми числами, не находятся в тождественных состояниях; переход из одного состояния в другое имеет физический смысл, хотя и не сопровождается изменением энергии. Поэтому возникает сомнение и в законности самого понятия обменного вырождения. Необходимо помнить также и то обстоятельство, что квантово-механические средние, так же как и средние классической физической механики, зависят для стационарных систем не от самих уравнений движения, а только от их первых интегралов. Кинематика не отражается явно на значениях средних. Именно поэтому, например, законы распределения в статистической физике могут быть выведены чисто комбинаторным путем, совершенно без использования уравнений движения, а с применением только интеграла энергии и закона сохранения массы (или числа частиц).

5. ОБ ОСНОВНОЙ ЗАДАЧЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ, ЕЕ ПОСТАНОВКЕ И РЕШЕНИИ

В настоящее время квантовая механика, несмотря на двадцать пять лет, прошедших со времени ее возникновения, не располагает общими методами точного решения уравнений, относящихся к многоэлектронным атомам. С этим связано отсутствие полной теории периодической системы: если бы было известно решение уравнений Дирака или Шредингера для атома с z -электронами, то была бы создана и такая теория.

Единственный атом, для которого возможно точно решить и то и другое уравнение, — это атом водорода. Поэтому решение уравнения водорода или, правильнее, водородоподобного атома, т. е. состоящего из одного электрона и ядра с зарядом z , играет в квантовой механике совершенно особую роль. Во многих случаях задачу о многоэлектронном атоме удается свести к задаче об одноэлектронном, заменяя поле ядра и остальные электроны полем некоторого эффективного заряда, т. е. сводя влияние всей электронной атмосферы только к некоторому экранированию поля ядра. Существует весьма точный в отношении числовых значений метод сведения многоэлектронной задачи к одноэлектронной — метод Хартри-Фока, широкому применению которого мешает громадное количество вычислительной работы, необходимой для решения каждой частной задачи, и то обстоятельство, что получаемое решение никогда не имеет общего характера. Метод Гайтлера-Лондона и широко применяемый в квантовой химии метод молекулярных орбит также представляют собой сведение многоэлектронных задач к одноэлектронным. Однако нам кажется, что перенесение метода сведения многоэлектронной задачи к одноэлектронной из теории атома в теорию молекул является необоснованным и принципиально неправильным, по крайней мере при том понимании задач квантовой химии, которое вытекает из потребностей экспериментальной химии,

в особенности органической. Квантовая механика и теория Бора оказали химии громадные услуги, выяснив общие законы строения многоэлектронных атомов и связь их со структурой рентгеновских и оптических спектров, укрепив тем самым значение периодического закона Менделеева как основного закона физики и химии атомов. Точно так же основной задачей квантовой химии является не столько вычисление, хотя бы и точное, молекулярных констант, сколько установление и теоретическое толкование различных типов химической связи и возможных молекулярных структур, а также обоснование точных методов определения характера связи. Наличие споров о правильной формуле бензола, возникновение таких понятий, как мезомерия, неоднозначность написания формул многих соединений, показывают, что эти основные вопросы химии еще далеко не выяснены. Однако квантовая химия пока скорее запутала, чем выяснила эти основные вопросы. Нам кажется, что причиной этого была неправильная постановка самих задач квантовой химии и что залогом ее развития является совершенно новая постановка ее задач, связанная с использованием иных методов, чем до сих пор. Начнем с формулировки общей задачи.

Молекула химического соединения представляет собой систему из n ядер с зарядами $z_1 \dots z_n$ и $\sum_{i=1}^{i=n} z_i$ электронов. Соответствующая квантомеханическая задача формулируется в виде уравнения Шредингера:

$$\frac{1}{2} \sum \Delta_i \psi + \left\{ E - \sum_i \sum_j \frac{z_i z_j}{R_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{z_i}{r_{ik}} - \sum_k \sum_m \frac{1}{r_{km}} \right\} \psi, \quad (5,1)$$

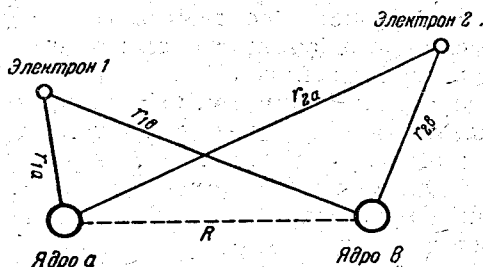
где R_{ij} — расстояние между ядрами; r_{km} — между электронами; r_{ik} — между электронами и ядрами; ψ является (в общем случае) функцией координат всех ядер и электронов. Важно отметить, что при фиксированных ядрах уравнение Шредингера дает некоторое значение энергии E_0 устойчивого состояния данной молекулы, которому соответствует функция ψ_0 , или (в случае вырождения функции) — ψ_{0i} .

Пространственное распределение вероятности ψ_0 и должно дать те сведения о строении молекулы и характере связи, которые можно ожидать от квантовой механики. Для невырожденного случая существует только одна функция ψ_0 , а поэтому только одна структура молекулы; возможно ли здесь вырождение вообще, — неизвестно. Если оно и возможно, то, вероятно, снимается учетом спина и принципа Паули. Следовательно, при такой постановке задачи вопрос о многоструктурности молекул наверняка отпадает, кроме тех случаев, когда эта многоструктурность имеет реальный физический смысл, как, например, при существовании оптических изомеров. Однако мы можем надеяться решить уравнения типа (5,1) еще меньше, чем решить уравнения многоэлектронных атомов. Совершенно естественно искать путь приближенного решения проблемы, аналогичный тому, которым пошла квантовая теория атома, однако эта аналогия должна быть не формальной, а смысловой.

В атоме структурными единицами являются электроны и ядро, но молекула представляет собой более сложное образование; мы можем рассматривать ее в первом приближении как комплекс, состоящий из атомных остатков и связующих электронов, соединенных попарно, а может быть и в более сложном сочетании. Признаком парности является тождественность всех квантовых чисел, кроме спиновых. Следовательно, основной структурной единицей молекулы является не отдельный электрон, а два электрона, почти тождественные энергетически (энергетическое различие за счет спина, не учитываемое уравнением Шредингера). Хотя квантовая химия учитывала это качественное отличие молекулы от атома, однако в разработанных до сих пор методах оно фактически большей частью игнорировалось, поскольку методы расчета основывались почти всегда на

сведении задачи к одноэлектронной и на введении водородоподобных функций, отражающих свойства одного электрона. Квантовая химия в первом приближении должна сводить свои задачи к свойствам и взаимному влиянию электронных пар*. Поэтому функции, отражающие свойства этих пар, должны быть изучены возможно полнее. Простейшими из таких функций являются функции, получающиеся при решении задачи о молекуле H_2 . Однако необходимо поставить эту задачу таким образом, чтобы при ее решении были выявлены, хотя бы качественно, те новые свойства, которыми обладают два электрона связи, в отличие от двух независимых электронов изолированных атомов.

Рассмотрим задачу о молекуле-водорода. С точки зрения обычной механики она сводится к движению двух электронов в поле двух ядер; мы имеем задачу двух притягивающих центров. При решении задач теоретической физики выбор координат является чрезвычайно важным и в некоторых случаях именно правильный выбор систем координат обеспечивает успех. Для задачи двух центров такой естественной системой координат является система эллиптических координат. Следовательно, уравнение Шредингера для молекулы H_2 должно быть преобразовано в этом случае к эллиптическим координатам. Мы не будем приводить здесь самого преобразования, но отметим одно обстоятельство, имеющее принципиальное значение: эллиптические координаты μ_i , ν_i , φ_i связаны со сферическими координатами обоих электронов следующими соотношениями (см. рисунок):



$$\mu_1 = \frac{r_{a1} + r_{b1}}{R_{ab}}; \quad \nu_1 = \frac{r_{a1} - r_{b1}}{R_{ab}}; \quad \mu_2 = \frac{r_{a2} + r_{b2}}{R_{ab}}; \quad \nu_2 = \frac{r_{a2} - r_{b2}}{R_{ab}}. \quad (5,2)$$

$$\varphi_1 = \varphi; \quad \varphi_2 = \varphi$$

Таким образом, если даже при решении уравнения Шредингера ψ распадается на произведение функций, зависящих от координат отдельных электронов, например

$$\psi = \psi_1(\mu_1, \nu_1) \psi_2(\mu_2, \nu_2) \psi(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (5,3)$$

то каждая из этих функций относится к обоим ядрам, поскольку μ_i и ν_i зависят от суммы или разности расстояний электрона от обоих ядер. Поэтому при решении задачи о молекуле H_2 в эллиптических координатах никаких обменных сил не появляется, что вполне понятно с физической точки зрения: молекула H_2 является качественно новым понятием, отличным от понятия изолированного атома. Принадлежность электрона к определенному ядру, естественная у изолированного атома, теряет свой смысл при переходе к двухэлектронной молекуле, а поэтому теряет свой смысл и понятие обмена, возникшее при попытке истолкования свойств молекулы при помощи представлений, свойственных изолированному атому. Конечно, было бы неправильно перенесение этих результатов на молекулы с числом электронов больше двух; в них часть электронов может оставаться связанной со «своими» ядрами. Именно поэтому сложные молекулы в первом приближении и можно рассматривать, как комплекс из электронных пар и атомных остатков.

* На возможность пользования двухэлектронными функциями для решения задач квантовой химии впервые указал Фок^{18, 19}. К сожалению, его работа не была использована для решения конкретных вопросов ни им самим, ни кем-либо другим.

Приближенное решение задачи о молекуле H_2 в эллиптических координатах было дано еще в 1933 г. Джемсом и Кулиджем²⁰, которые отметили, что в «вычисленной таким образом энергии нет ничего подобного обменным интегралам метода Гайтлера-Лондона; поэтому возникает вопрос, не переоценивается ли важность „обменных членов“, которые, как это часто принимают, якобы по существу и величине отражают химическую связь». Джемс и Кулидж не дали точного решения задачи о молекуле H_2 . Они подбирали функцию ψ , содержащую некоторые произвольные параметры, величина которых определялась вариационным методом. Однако их результаты весьма хорошо отражают свойства молекулы H_2 , даже такие тонкие, как, например, ее диамагнетизм²¹.

Задача о молекуле H_2 является основной задачей квантовой химии, если ее решать именно как задачу о молекуле и искать те особенности, которые отличают молекулу от изолированных атомов и характеризуют возникшую химическую связь. Зная основные свойства решений этой задачи (т. е. ψ -функций соответствующего уравнения Шредингера, умноженных на спинорные функции надлежащего вида), можно уже перейти к приближенному решению более сложных задач, сводя их к двухэлектронным водородным функциям. Однако чрезмерное увлечение водородными функциями даже молекулярного типа вряд ли может точно отразить более сложные случаи связи, как, например, кратную связь или связь, характерную для ароматических соединений. Возможно, что здесь следует искать выход путем качественного решения задачи многоядерной и многоэлектронной системы в общем виде. Во всяком случае переход к двухэлектронным, хотя бы и водородным функциям, будет шагом вперед. Однако не нужно забывать, что особенно при переходе к численным расчетам применение двухэлектронных функций может привести к чрезвычайным осложнениям.

6. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ РАЗВИТИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В развитии теории атома и квантовой механики большую и положительную роль сыграла так называемая векторная модель атома. Моменты количества движения всякой механической системы являются, так же как и энергия, первыми интегралами уравнений движения этой системы. Однако между интегралом энергии и интегралами импульсов существует большое отличие в том отношении, что энергия представляет собой скаляр, а импульсы являются векторами. С физической стороны весьма важно подчеркнуть, что механические моменты тесно связаны с магнитными и знание одних позволяет вычислять другие. Векторная модель атома развилась вначале как некоторая полуэмпирическая схема, основанная, с одной стороны, на спектральных данных, с другой, — на теории Бора, однако именно векторная модель привела к крушению теории Бора, поскольку при помощи ее были выяснены некоторые противоречия между теорией Бора и опытом. Наиболее простое и естественное обоснование векторной модели с точки зрения квантовой механики было дано Фоком²². Для ознакомления с этой работой Фока можно рекомендовать ее изложение в книге Блохинцева²³, где она изложена наиболее просто.

Однако квантовая химия весьма мало использовала имеющиеся здесь возможности создания векторной модели, хотя бы наиболее типичных молекул, не говоря уже о возможности нахождения каких-либо общих закономерностей. Вероятно, такой путь был бы проще и не требовал бы столь больших и утомительных вычислений, как, например, метод молекулярных орбит.

Метод Хартри-Фока не применим к молекулам вследствие чрезвычайно сложных и громоздких вычислений, связанных с ним. Вторым его недостатком является невозможность нахождения функциональных реше-

ний; он дает только численные значения различных величин для задачи данного типа (например Z -электронного атома), позволяя, однако, найти значения функций для атомов с данным числом электронов и различными Z , например атома He и ионов Li^+ и Be^{2+} и т. д.

Не оправдал возлагавшихся на него надежд также и статистический метод разработки теории молекул²⁴. Статистический метод сглаживает роль всех электронов, а для квантовой химии наиболее важным и интересным является именно выяснение роли отдельных электронов, определяющих связи в молекуле. Трудности, возникающие при решении задач о многоядерных молекулах статистическими методами, ничуть не меньше, чем при чисто квантово-механической трактовке тех же задач. Кроме того, следует заметить, что чаще всего применяется смешанный способ, в котором потенциал поля V атомных остатков вычисляется статистическим методом и его значение, полученное таким способом, подставляется в уравнение Шредингера, которое и решается.

7. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ О СОСТОЯНИИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ПУТЯХ ЕЕ РАЗВИТИЯ

В этой главе мы объединим выводы предыдущих глав и дополним их некоторыми соображениями общего характера.

Как показали критические работы советских ученых^{1, 2, 3}, главным образом Татевского, квантовая химия, пойдя ложными путями, мало помогла развитию химии как в теоретическом, так и в экспериментальном направлениях. Это заставляет пересмотреть заново все основы квантовой химии, чтобы точно оценить границы ее возможностей и примененный и найти новые пути ее развития.

Квантовая химия является частью квантовой механики, рассматривающей задачи о системах, состоящих из нескольких ядер и электронов. Простейшей из таких систем является молекула водорода, состоящая из двух протонов и двух электронов. Заметим, что положительный ион водорода, построенный из двух протонов и одного электрона, тоже с некоторым основанием можно рассматривать, как простейшую молекулу.

Квантовая механика существует в двух формах — релятивистской, основанной на уравнении Дирака, и нерелятивистской, основанной на уравнении Шредингера. Если мы будем считать скорость света c , входящую в уравнение Дирака, равной бесконечности, то уравнение Дирака переходит в уравнение Шредингера. Возможность такого перехода показывает, что уравнение Шредингера является уравнением приближенным, не учитывающим конечной скорости распространения электромагнитного поля. Поскольку сила $\vec{F}_H$ взаимодействия заряда с магнитным полем H , равная

$$\vec{F}_H = \frac{e}{c} v H \sin(\nu, H) \quad (7,1)$$

(v — скорость движения заряда e), обращается в нуль при $c \rightarrow \infty$, ясно, что уравнение Шредингера не может отразить верно явлений, при которых электрон взаимодействует как с внешним, так и с внутренним магнитным полем (эффект Зеемана, расщепление спектральных термов и т. д.). Уравнение Дирака отражает магнитные свойства электрона правильно, давая величину собственного магнитного момента электрона и множителя Ланде, определяющего поведение атома в магнитном поле. Экспериментальные факты показывают, что магнитные свойства электрона определяют возможность и характер химического взаимодействия; поэтому ясно, что строгое решение задач квантовой химии возможно только на основании уравнений квантовой механики, правильно отражающих эти свойства. Таким уравнением является уравнение Дирака. Однако до недавнего

времени не было известно не только решение уравнения Дирака для системы, состоящей из нескольких ядер и электронов, но даже и сам его вид, — мы не знали, как написать такое уравнение. Единственная система, для которой уравнение Дирака могло быть написано, — это положительный ион водорода H_2^+ *. Возможно, что подробное изучение этого уравнения помогло бы подойти более правильно к решению некоторых вопросов квантовой химии. Следовательно, в настоящее время мы еще не в состоянии точно решить даже проблему молекулы водорода. Вид уравнения Дирака для системы, состоящей из многих частиц, был найден в 1951 г. советским теоретиком Ю. М. Широковым ¹¹. Но и уравнение Шредингера для молекулы H_2 также еще не было решено точно. Гайтлер и Лондон при решении уравнения Шредингера, относящегося к проблеме двух ядер и двух электронов, воспользовались методом возмущений, примененным впервые самим Шредингером при решении задачи о поведении атома водорода в электрическом поле (эффект Штарка). Гайтлер и Лондон исходили из представления о двух независимых атомах водорода (невозмущенная система) и рассматривали взаимодействие электронов друг с другом и с «чужими» ядрами, как возмущение. Предложенный ими метод представляет собой попытку отразить свойства молекулы в понятиях и функциях, относящихся к изолированным атомам. Благодаря этому возникло понятие о так называемых обменных силах, отражающее не действительные свойства электронов в молекуле водорода, а недостатки метода Гайтлера-Лондона. При более точной формулировке задачи, когда молекула водорода с самого начала рассматривается как нечто целое и положение каждого из электронов определяется расстояниями от обоих ядер (эллиптические координаты), никаких обменных сил не появляется.

На это обстоятельство еще в 1933 г. указали Джемс и Кулидж ²⁰, впервые давшие решение задачи о молекуле H_2 в эллиптических координатах. Недостатком их работ является то, что они подобрали функцию ψ , являющуюся приближенным решением уравнения Шредингера, для молекулы H_2 , вместо того чтобы постараться решить это уравнение непосредственно. Входящие в эту функцию параметры определялись вариационным методом. В книге Эйринга, Уолтера и Кимбалла ²⁵, являющейся, по нашему мнению, лучшей из иностранных монографий, посвященных этому вопросу, отмечается (стр. 288 русского перевода): «что (результаты) рассмотрения молекулы (H_2) Джемсом и Кулиджем не содержат ничего, что соответствовало бы разделению связи на кулоновскую и обменную части, как это имело место в рассмотрении Гайтлера-Лондона. Это разделение является математическим результатом применения одноэлектронных орбит при построении функции валентной связи. Таким образом, хотя мы и будем постоянно применять термины „кулоновская энергия“ и „обменная энергия“, все же читатель должен помнить, что эти термины имеют более математический, чем физический смысл». Удивительно, что авторы, разобравшись в фиктивности понятия обменных сил, приняли без оговорок (стр. 370 русского перевода) понятие резонанса.

При решении задач квантовой химии по методу Гайтлера-Лондона можно исходить из различных исходных состояний (невозмущенных уравнений), например, рассматривать ион H_2^+ и свободный электрон, два атома водорода, ион H^- и свободный протон. Отсюда следует, что определение обменных сил неоднозначно — для одной и той же молекулы H_2 имеются обменные силы трех видов. Однако с физической и математической точек зрения ясно, что вышеприведенные приближения, независимо от исходной картины,

* Конечно, можно написать уравнение Дирака для иона H_2^+ только считая массы обоих ядер бесконечно большими, т. е. пренебрегая их движением вокруг общего центра тяжести всей системы. Этим самым мы лишаем себя возможности объяснения всех изотопических эффектов.

соответствуют одной и той же молекуле водорода, свойства которой отражаются одними и теми же функциями. Несмотря на это, Паулинг высказал предположение о существовании: 1) «ионных состояний» молекулы H_2 , отражаемых приближенным решением уравнения Шредингера, получающимся, если принять за невозмущенное уравнение, соответствующее иону H_2^+ и свободному электрону, находящимся на бесконечно большом расстоянии друг от друга; 2) «атомных состояний», соответствующих тому случаю, когда за невозмущенное уравнение принимают уравнение для двух изолированных H -атомов и т. д. Как мы уже говорили, каково бы ни было невозмущенное уравнение, в достаточном приближении метод возмущений должен давать и действительно дает один и тот же результат, отражающий свойства молекулы H_2 , так как основное уравнение относится именно к ней и все «состояния» Паулинга представляют словесные определения различных вариантов решения одной и той же задачи методом возмущений. Никакой физической реальности «состояния» Паулинга не соответствуют. Однако Паулинг на основании своего предположения о реальности этих «состояний» развил так называемую «теорию» резонанса, в которой состояние молекулы рассматривается как наложение нескольких состояний, соответствующих некоторым из возможных невозмущенных уравнений. Свойства молекулы рассчитываются при помощи построения функций, представляющих сумму приближенных решений, соответствующих различным невозмущенным уравнениям; решения эти умножаются на коэффициенты, определяемые вариационным методом. С математической точки зрения неправильность этого построения ясна из того, что точное решение только одно; поэтому в достаточном приближении все функции будут практически тождественны, а все коэффициенты станут равными $1/n$, где n — число функций. Таким образом, при точном решении любой задачи по «теории» резонанса мы получим, что все «структуры» Паулинга равновозможны, а физико-химические свойства, соответствующие различным структурам, тождественны, поскольку любой из структур соответствует одна и та же функция ψ . Весьма удивительно, что взгляды Паулинга нашли много сторонников за границей, а отчасти и среди советских ученых. Однако и критика этих взглядов была впервые проведена в СССР, наиболее ясно их несостоятельность с физической и химической стороны была показана Татевским², а с методологической — Татевским и Шахпароновым³.

Возникновение и распространение понятия о резонансе и обменных силах показывает, что необходимо соблюдать осторожность при выведении каких-либо заключений теоретико-познавательного характера из результатов, полученных при решении данной теоретической проблемы приближенными математическими методами. Самая возможность представления функции в виде ряда, состоящего из коэффициентов, умноженных на любые функции, принадлежащие к некоторой системе ортогональных функций, показывает, что отдельные члены такого ряда только в редких случаях могут иметь физический смысл. Действительно, тригонометрические и сферические функции, различные полиномы и многие другие функции являются ортогональными и можно поэтому представить одну и ту же функцию в виде их суммы — могут ли при этом отдельные члены этих сумм иметь одно и то же физическое значение, да и могут ли они вообще иметь его? Следовательно, чтобы вывести какие-либо заключения о физической реальности, соответствующей полученному приближенному решению, необходимо иметь еще какие-то критерии, могущие помочь выяснить, что в полученных результатах связано с применяемым математическим приемом и что — с сущностью исследуемого явления. Разберем простой пример. В развитии механики, физики и математики большую и положительную роль сыграло понятие о векторах. В чем заключается теоретико-познавательное преимущество этого понятия? Если имеется какая-либо реальная физическая величина, например ускорение, то можно разложить

ее на составляющие столькими же способами, сколько имеется систем координат. В каждой из систем составляющие будут иные, например, радиальное и тангенциальное ускорение в полярных координатах, ускорения по осям x и y в прямоугольных координатах и т. д. Однако сам вектор ускорения единственен, на какие бы слагаемые его ни разлагали. Он представляет собой, как говорят, «геометрический инвариант», его величина и свойства не зависят от того, каким системам координат будут соответствовать те слагающие, на которые его разложили. Мы полагаем, что те реальные физические величины, заключение о существовании которых можно вывести из какой-либо приближенной теории, должны сохранять свой смысл и в точной теории. Обратное требование, как это само собой разумеется, может и не выполняться. Понятия обменных сил и резонанса не удовлетворяют этому требованию: при точной формулировке задачи обменные силы не появляются, а понятие резонанса, как мы уже говорили, теряет свой смысл, поскольку в пределе все варианты задачи на возмущение дают один и тот же результат. Таким образом, понятия, являющиеся физически инвариантными, т. е. хотя и возникающие при приближенных решениях какой-либо задачи, но сохраняющие свой смысл и при точной формулировке задачи в пределах данной физической теории, отражают реальную действительность в той же мере, в которой ее отражает данная физическая теория. Требование физической инвариантности важно только в том случае, когда мы ставим вопросы теоретико-познавательного характера. В физике и химии имеется много понятий, весьма полезных в качестве приближенных характеристик различных свойств вещества, но не удовлетворяющих этому требованию, и отказ от них вряд ли был бы рационален. Например, мы хорошо знаем, что атомы мало похожи на непроницаемые шарики Демокрита, поскольку только 10^{-12} часть их эффективного объема занята веществом. Но мы говорим о радиусах и объемах атомов, ионов и молекул, подразумевая их эффективные объемы, и эти понятия во многих случаях помогают понять или предсказать поведение атомов и молекул. Однако понятие о резонансе никак не может быть отнесено к числу таких полезных условных понятий.

Как ни велики трудности применения квантовой механики к вопросам химии, однако заключение о том, что квантовая механика бесплодна и излишня при разработке проблем теоретической химии, является неправильным и связано иногда с отождествлением ее с «теорией» резонанса. Переоценка возможностей метода возмущений и результатов, полученных Гайтлером и Лондоном, показывает, что здесь нужно быть весьма осторожным. Как мы уже говорили, один из возможных выходов заключается в обращении основного метода старой квантовой химии. Старая квантовая химия строила свои методы и заключения путем сведения многоэлектронной задачи к одноэлектронной. Новая квантовая химия должна исходить из решения, хотя бы и приближенного, двухэлектронной и двухядерной задачи (молекулы H_2) и решать все свои задачи, как уже указывал Фок¹³, в двух электронных и в некоторых случаях может быть и в многоэлектронных функциях. Задача о H_2 должна стать исходной точкой новой квантовой химии. Получаемые квантовой химией результаты должны тщательно проверяться на громадном экспериментальном материале, накопленном химиками, и согласовываться с выводами, подтвержденными материалами чисто химических теорий, классическим примером которых является теория Бутлерова. При настоящем состоянии квантовой химии ее претензии на руководящую роль необоснованны и преждевременны. Разработка теории двухэлектронных функций должна помочь развитию приложений к задачам химии векторных моделей. Имеющиеся спектроскопические и магнетохимические данные во многих случаях являются уже достаточными для построения векторной модели некоторых молекул. Преимущество векторной модели состоит в том, что пользование ею не требует овладения тяжеловесным математическим аппаратом квантовой

механики многих тел и поэтому химики смогут пользоваться ею более сознательно и более критически, чем методом старой квантовой химии, когда экспериментаторы принуждены были принимать на веру положения, навязываемые им теоретиками.

Магнитные свойства молекул наиболее тесно связаны с химическими свойствами, поэтому их изучение, хотя в большинстве случаев и не имеющее непосредственного практического значения, имеет первостепенную важность для понимания строения молекул и проверки выводов теории.

Мы надеемся, что советские ученые, первыми выступившие против ошибок старой квантовой химии, сумеют заложить основы новой науки, которая поможет лучше понять строение молекул и тем самым найти пути к созданию новых видов вещества, облегчающих и украшающих жизнь человечества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Соколов, Усп. хим., 1949, 18, 697.— 2. В. М. Татевский, ЖФХ, 1950, 24, 597.— 3. В. М. Татевский, М. И. Шахпаронов, Вопросы философии, 1949, № 3.— 4. Я. И. Френкель, Z. Physik, 1926, 37, 243.— 5. П. Дирак, основы квантовой механики, ОНТИ, М., 1937, стр. 381.— 6. Де Бройль, Магнитный электрон, Гос. научн. техн. изд. Украины, Харьков, 1936.— 7. См. ссылку⁵, стр. 268.— 8. E. C. Stoner, Phil. Mag., 1924, 48, 719.— 9. J. D. Main-Smith, Chemistry and Atomic Structure, Benn, 1924.
10. W. Pauli, Z. Physik, 1925, 31, 765.— 11. Ю. М. Широков, ЖЭТФ, 1951, 21, 748.— 12. W. Heitler, F. London, Z. Physik, 1927, 44, 455.— 13. М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, Госэнергоиздат, М., 1948.— 14. А. И. Бачинский, Сборник статей по физико-математическим наукам, Госиздат, М., 1924, стр. 41.— 15. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.— 16. Д. Уэланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, Иноиздат, М., 1948.— 17. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, Госхимиздат, М., 1946.— 18. В. А. Фок, ДАН, 1950, 73, 735.— 19. В. А. Фок, ЖЭТФ, 1940, 10, 961.
20. H. James, A. Coolidge, J. Chem. Phys., 1933, 1, 825.— 21. E. Whittome, Phys. Rev., 1935, 48, 380; 1937, 51, 383.— 22. В. А. Фок, ЖЭТФ, 1940, 10, 383.— 23. Д. И. Блохинцев, Введение в квантовую механику, Гостехтеорет, М., 1944.— 24. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применения, Иноиздат, М., 1951.— 25. Г. Эйринг, Дж. Уолтер, Дж. Кимбалл, Квантовая химия, Иноиздат, М., 1948.