

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИЛ

Я. И. Френкель, Ленинград

I. Общие принципы

Давно известно, что силы между атомами в молекулах и между молекулами в твердых и жидких телах имеют электрическое происхождение, т. е. возникают благодаря электрическим зарядам электронов и ядер, из которых построены нейтральные атомы.

Электронная теория обеспечила общее понимание того факта, что эти силы сводятся к притяжению на больших расстояниях и отталкиванию на малых расстояниях, сравнимых с размерами атомов. Нейтральный атом создает сильное электрическое поле, сдвигающее электроны и ядро другого атома в противоположных направлениях, так что притягивающиеся частицы должны сближаться, а отталкивающиеся — удаляться друг от друга. В результате силы притяжения возрастают, в то время как силы отталкивания, наоборот, убывают; получающееся, таким образом, результирующее притяжение быстро исчезает с возрастанием расстояния. В этом заключается сущность ван-дер-Ваальсовых сил притяжения.

На очень малых расстояниях между ядрами двух атомов, меньших чем радиус их внешних электронных оболочек, они должны начать отталкиваться, так как два положительных ядра уже не экранируются электронами. Это качественно объясняет отталкивательные силы ван-дер-Ваальса, обуславливающие твердость материи.

Изложенное объяснение сил притяжения и отталкивания между нейтральными атомами не оставляет места химическим силам, которые представляют собой притяжение, существенно отличающееся от ван-дер-Ваальсова своим специфическим характером и наличием явления насыщения.

Вообще говоря, эти химические силы могут быть объяснены как результат частичной коллективизации внешних (валентных) электронов двух вступающих в соединение атомов. Коллективизированные электроны уже не двигаются около отдельного ядра, но каждый из них циркулирует вокруг обоих ядер и частично компенсирует взаимное отталкивание последних, проходя время от времени между ними. Такая компенсация возможна лишь при некоторых средних расстояниях между ядрами. При слишком малых расстояниях обобществленные электроны движутся в основном вне области, лежащей между ядрами, не экранируя

последних, так что отталкивательные силы уже не компенсируются. При очень больших расстояниях коллективизация внешних электронов не имеет места или, точнее, оказывается неэффективной, как будет показано в дальнейшем. Два атома в этом случае можно рассматривать как две отдельные системы, возмущаемые друг другом, причем это возмущение сказывается в появлении ван-дер-Ваальсовых притяжений.

Химическое соединение двух одинаковых атомов может произойти только в результате частичной коллективизации их внешних электронов. Химическое насыщение объясняется ограниченностью числа коллективизируемых электронов или пар электронов в связи с принципом Паули.

При отсутствии таких электронов как, например, в случае инертных газов, химическая связь невозможна. В случае различных атомов обобществленные электроны движутся несимметрично по отношению к обоим ядрам, сдвигаясь по направлению к ядру с большим эффективным зарядом. Получающаяся молекула приобретает дипольный момент по направлению своей оси. В резкой форме такие условия осуществляются в „гетерополярных“ молекулах, как, например, NaCl или HCl . Обыкновенно подобные молекулы изображаются как результат соединения двух противоположно заряженных ионов, причем коллективизация заменяется „экспроприацией“ одного или нескольких электронов более „сильным“ атомом у более „слабого“; последний при этом превращается в положительный ион, а первый — в отрицательный, так что химическая связь сводится к взаимному притяжению разноименных зарядов.

Однако эта идея (впервые высказанная еще Берцелиусом 100 лет назад) выражает действительное положение вещей довольно грубо и упрощенно. На самом деле, химическое соединение двух таких атомов, как Na и Cl , происходит благодаря коллективизации внешних электронов — одного у Na и семи у Cl . Так как эффективный заряд последнего значительно больше, чем первого, то все 8 коллективизированных электронов оказываются сильно сдвинутыми к Cl , и коллективизация выглядит поэтому, как экспроприация. Это распределение электронов утрачивает полярный характер по мере уменьшения различия между обоими ядрами, становясь совершенно симметрическим в случае одинаковых атомов.

Таким образом мы видим, что разница между гомо- и гетерополярными молекулами чисто количественная, зависящая от величины смещения коллективизированных электронов по направлению к одному из партнеров.

Двухатомную молекулу обыкновенно представляют себе как сумму двух атомов, удерживаемых в равновесии на малых расстояниях друг от друга силами отталкивания и притяжения, причем атомы остаются совершенно неизменными взаимной близостью. Такое представление о неизменных атомах, действующих друг на друга с силами, зависящими от расстояния между их центрами, восходит еще ко времени, когда атомы считались неделимыми единицами, которые могут быть описаны просто как силовые центры,

В современной физике и химии, где роль силовых центров играют электроны и ядра, это традиционное представление о неизменных атомах должно быть заменено представлением о сложных системах, существенно изменяющихся при взаимном сближении и превращающихся в одну новую систему, которая характеризуется коллективизацией некоторого числа внешних электронов. Это изменение соединяющихся атомов в случае гетерополярных молекул грубо описывается заменой понятия „атомов“ понятием „ионов“ (что опять-таки связано с представлением о двух заряженных силовых центрах, остающихся неизменными, если их разъединить).

Понимание строения и свойств молекул, так же как и твердых тел (кристаллов), в которых атомы удерживаются химическими силами (как, например, алмаза, металлов, ионных кристаллов), может быть достигнуто только в том случае, если мы покинем традиционный путь описания этих систем как сумм отдельных неизменных атомов и будем рассматривать их как сумму ядер (экранированных внутренними электронами) и коллективизируемых валентных электронов, движение которых зависит от расстояний между ядрами.

Таким образом представление о химических силах как о силах, действующих между отдельными неизменными атомами, совершенно ложно. Динамика системы (молекулы или кристалла) определяется движением коллективизированных электронов около ядер, положение которых устанавливается *a posteriori* из того принципа, что энергия движения в нормальном состоянии должна иметь минимальное значение.

2. Движение электрона около двух неподвижных ядер. Ион H_2^+

Обращаясь к количественному развитию идей, высказанных в предыдущем параграфе, мы должны прежде всего рассмотреть простейший случай коллективизации одного электрона двумя одинаковыми ядрами. Этот случай соответствует образованию иона H_2^+ (который представляет собой устойчивую систему) из атома H и иона H^+ . По традиционным представлениям ион H_2^+ описывается просто как сумма атома H и иона H^+ .

Однако такое описание является ошибочным, так как образование иона H_2^+ из H и H^+ обусловлено радикальным преобразованием движения электрона в симметричное по отношению к обоим ядрам (протонам).

Мы не будем пытаться описывать течение этого преобразования во времени. Его нужно рассматривать как переход из стационарного состояния, в котором электрон связан с одним из протонов, а второй отсутствует или находится на бесконечном расстоянии, в стационарное состояние, где он симметрично связан с двумя протонами, расположенными на данном расстоянии R друг от друга.

Описание подобного перехода связано с трудностями, потому что оно составляет движение протонов (или, по крайней мере, од-

ного из них, если второй неподвижен) вне области волномеханического изучения.

При таких условиях невозможно установить определенную величину для вероятности процесса перехода. В связи с этим нужно подчеркнуть одно обстоятельство. Если расстояние между двумя ядрами (рассматриваемыми как силовые центры) поддерживается неизменным, то становится бессмысленным говорить о стационарном состоянии электрона, связанного с одним ядром, потому что в присутствии двух одинаковых ядер на конечном расстоянии друг от друга только такие состояния могут быть стационарными (т. е. связанными с определенным значением энергии), в которых электрон симметрично связан с обоими ядрами, т. е. для которых вероятность нахождения электрона в симметрично расположенных точках имеет одно и то же значение. Вводя систему координат с осью x , расположенной вдоль линии, соединяющей ядра, и началом на половине расстояния между ними, мы должны описывать стационарные состояния электрона такими волновыми функциями

$$\psi(x, y, z, t) = \psi^{\circ}(x, y, z) e^{-i \frac{2\pi}{h} W t},$$

которые либо симметричны либо антисимметричны по отношению к x , т. е. которые удовлетворяют одному из двух соотношений

$$\psi^{\circ}(-x, y, z) = \psi^{\circ}(x, y, z)$$

или

$$\psi^{\circ}(-x, y, z) = -\psi^{\circ}(x, y, z).$$

Так как функция ψ° должна в обоих случаях быть симметричной по отношению к y и z (ось x является осью вращательной симметрии), то можно предыдущие соотношения переписать в виде

$$\psi^{\circ}(-x, -y, z) = \psi^{\circ}(x, y, z), \quad (1)$$

т. е. функция ψ° симметрична по отношению к центру O , или

$$\psi^{\circ}(-x, -y, z) = -\psi^{\circ}(x, y, z), \quad (1a)$$

т. е. функция ψ° антисимметрична по отношению к O .

В первом случае функция ψ° называется четной, а во втором — нечетной.

Плотность вероятности $|\psi^{\circ}|^2$ в обоих случаях симметрична по отношению к x (или O). Общий способ нахождения этих функций состоит в решении волнового уравнения

$$\nabla^2 \psi^{\circ} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi^{\circ} = 0 \quad (2)$$

с потенциальной энергией

$$U = -\frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b}, \quad (2a)$$

соответствующей движению электрона в поле двух неподвижных протонов; r_a и r_b означают расстояния электрона от последних,

Однако точное решение этой задачи представляет большие затруднения и притом оно слишком сложно, чтобы быть полезным. Приближенное решение, удовлетворяющее соотношению (1) или (1a), может быть легко найдено в предельном случае очень больших междядерных расстояний посредством четной или нечетной комбинации двух атомных волновых функций

$$\varphi_a(\mathbf{r}_a, t) = \varphi_a^\circ(\mathbf{r}_a) e^{-i \frac{2\pi}{h} W t}$$

и

$$\varphi_b(\mathbf{r}_b, t) = \varphi_b^\circ(\mathbf{r}_b) e^{-i \frac{2\pi}{h} \tilde{W} t},$$

представляющих стационарные состояния электрона, связанного с одним ядром (другое или отсутствует или находится на бесконечном расстоянии). Эти две функции образуют два независимых приближенных решения уравнения (2) и для предельного случая $R \rightarrow \infty$, соответствуя одному и тому же значению W . Линейная комбинация

$$\psi^\circ = C_a \varphi_a(\mathbf{r}_a) + C_b \varphi_b(\mathbf{r}_b)$$

с произвольными коэффициентами C_a и C_b также образует приближенное решение (2), соответствуя тому же самому значению энергии. Полагая $C_a = C_b$ или $C_a = -C_b$, мы получим два решения, удовлетворяющие условиям (1) или (1a). Поскольку при $R \rightarrow \infty$ две функции $\varphi_a(\mathbf{r}_a)$ и $\varphi_b(\mathbf{r}_b)$ становятся ортогональными друг к другу (одна из них исчезает в той области, где другая конечна), из условия $\int \psi^* \psi dV = 1$ в связи с

$$\int |\psi(\mathbf{r}_a)|^2 dV = \int |\psi(\mathbf{r}_b)|^2 dV = 1$$

следует, что коэффициенты C_a и C_b численно равны $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Таким образом мы получаем

$$\psi_+^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi^\circ(\mathbf{r}_a) + \varphi^\circ(\mathbf{r}_b)], \quad (3)$$

$$\psi_-^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi^\circ(\mathbf{r}_a) - \varphi^\circ(\mathbf{r}_b)]. \quad (3a)$$

Естественно предположить, что эти выражения будут приближенно верны и при конечных не слишком малых значениях R .

В этом случае функции $\varphi^\circ(\mathbf{r}_a)$ и $\varphi^\circ(\mathbf{r}_b)$ уже не точно ортогональны и чтобы удовлетворить условию нормальности ψ_\pm° мы должны положить

$$C_\pm = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \eta)}},$$

где

$$I = \int \varphi^\circ(\mathbf{r}_a) \varphi^\circ(\mathbf{r}_b) dV,$$

причем знак плюс относится к четному, а знак минус к нечетному случаям.

Выражения (3) и (3а) должны быть соответственно заменены исправленными

$$\psi_{+}^{\circ} = \frac{\varphi^{\circ}(\mathbf{r}_a) + \varphi^{\circ}(\mathbf{r}_b)}{\sqrt{2(1+I)}}, \quad (4)$$

$$\psi_{-}^{\circ} = \frac{\varphi^{\circ}(\mathbf{r}_a) - \varphi^{\circ}(\mathbf{r}_b)}{\sqrt{2(1+I)}}. \quad (4a)$$

Интересно проверить эти формулы для крайнего случая $R \rightarrow 0$, соответствующего слиянию обоих водородных ядер в одно ядро с зарядом $2e$. Если бы выражения (4а) и (4) были верны, то они превратились бы при этом в волновые функции, представляющие два различных стационарных состояния иона He^{+} . Так как интеграл I в этом случае равен 1, функция (4) сведется к $\varphi^{\circ}(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a = \mathbf{r}_b$. Этот результат, очевидно, неверен, так как $\varphi^{\circ}(\mathbf{r})$ представляет собой волновую функцию атома H , но не иона He^{+} . Если, например, функция $\varphi^{\circ}(\mathbf{r})$ соответствует нормальному состоянию H , то

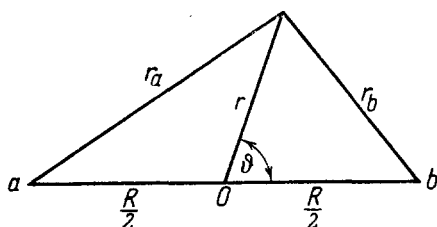


Рис. 1.

$$\psi^{\circ}(\mathbf{r}) = \varphi^{\circ}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r},$$

тогда как соответствующее состояние He^{+} , которое должно представляться (4), в действительности описывается функцией

$$\sqrt{\frac{(2\alpha)^3}{\pi}} e^{-2\alpha r}.$$

Выражение (4а) для нечетного состояния становится неопределенным при $R=0$. Чтобы определить его вид в этом предельном случае, мы сначала возьмем очень малое, но конечное R . Обозначая расстояние электрона от начала координат через r (см. рис 1) получим:

$$r_b \cong r + \frac{1}{2} R \cos \vartheta, \quad r_a \cong r - \frac{1}{2} R \cos \vartheta,$$

где ϑ есть угол между r и осью x . Отсюда

$$e^{-\alpha r_a} \cong e^{-\alpha r} \left(1 - \frac{1}{2} \alpha R \cos \vartheta\right), \quad e^{-\alpha r_b} \cong e^{-\alpha r} \left(1 + \frac{1}{2} \alpha R \cos \vartheta\right)$$

и, следовательно,

$$I = \frac{\alpha^3}{\pi} \int e^{-2\alpha r} \left(1 - \frac{\alpha^2 R^2}{4} \cos^2 \vartheta\right) dV = 1 - \frac{\alpha^2 R^2}{12},$$

так как

$$\frac{\alpha^3}{\pi} \int e^{-2\alpha r} dV = 1,$$

а среднее значение $\cos^2 \vartheta$ равно $1/3$. Мы получаем, таким образом,

$$\Psi_-^0 = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \cos \vartheta.$$

Эта функция сходна с волновой функцией

$$\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \alpha r e^{-\alpha r} \cos \vartheta,$$

описывающей одно из двухквантовых состояний H_2^+ . Она отличается от последней только отсутствием множителя αr . Мы видим, таким образом, что выражения (4) и (4а) могут применяться лишь при больших и при средних значениях междядерного расстояния.

Одно из свойств выражений (4) и (4а) остается однако справедливым при всех значениях R ; это их „четность“ или „нечетность“ в указанном выше смысле (т. е. симметричность или антисимметричность относительно точки O). Это свойство становится особенно характерным при переходе к предельному случаю больших R . Среднее распределение электрического заряда, объемная плотность которого определяется произведением $|\psi^0|^2 e$ (где e — абсолютная величина заряда электрона), становится в этом случае суммой распределений с объемными плотностями $\frac{1}{2} e |\varphi^0(\mathbf{r}_a)|^2$ около ядра a и $\frac{1}{2} e |\varphi^0(\mathbf{r}_b)|^2$ около ядра b .

Электрон ведет себя так, как если бы он часть времени находился вблизи a , часть времени — вблизи b , с тем же распределением заряда, как в случае одного ядра, но при „половинном“ заряде электрона. Отсюда не следует делать того вывода, что электрон колеблется, переходя периодически от одного ядра к другому; это означало бы, что плотность вероятности $|\psi|^2$ является функцией времени, тогда как в стационарном состоянии электрона она не должна зависеть от времени. Поскольку энергия W электрона считается точно известной (как и в случае любого стационарного состояния), время, к которому относится то или иное положение его, должно быть, согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, совершенно неопределенным.

При средних междядерных расстояниях мы получаем два различных типа симметричного распределения электрического заряда, соответствующие четной и нечетной функциям ψ^0 . В первом случае две половины электрона, каждая из которых соединена с одним из ядер, стягиваются друг к другу, образуя нитевидный тяж отрицательного электричества, соединяющий оба ядра. Если нарисовать семейство поверхностей, соответствующих постоянной плотности заряда $\rho = e |\psi|^2$, то получается картина, напоминающая экви-

тенциальные поверхности в случае двух равных электрических зарядов одного и того же знака (рис. 2).

Еще более тесную аналогию представляет картина делящейся биологической клетки до ее полного разделения; при этом атом-

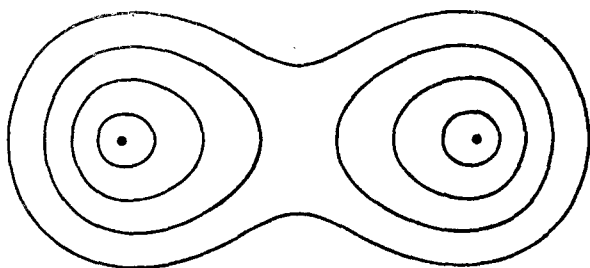


Рис. 2.

ным ядрам соответствуют ядра дочерних клеток, а электронному заряду — протоплазма. Протоплазмический тяж удерживает клетки друг около друга, пока процесс деления не завершится. В нашем случае ту же роль играет тяж из „электронной протоплазмы“, вызывающий взаимное притяжение ядер, — как если бы некоторая часть электронного заряда была сосредоточена между ними. При больших и средних значениях расстояния R эти силы притяжения, вызываемые волномеханической коллективизацией электрона, с избытком компенсируют взаимное отталкивание ядер. При малых R часть заряда, сосредоточенная между ядрами, становится слишком малой, электрон как бы выталкивается во внешнюю область, так что расталкивание ядер уже не компенсируется. Таким образом мы видим, что сила F между двумя ядрами изображается как функция расстояния R пунктирной кривой на рис. 3, причем отрицательные значения силы соответствуют притяжению, а положительные — отталкиванию.

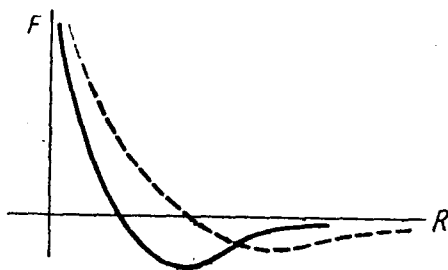


Рис. 3.

Соответствующие значения потенциальной энергии U

$$\bar{U}_+ = \frac{e^2}{R} - e^2 \int \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) |\psi_+|^2 dV \quad (5)$$

изображены сплошной кривой. При минимальном значении \bar{U} равно нулю. Следует заметить, что при малых R U асимптотически сводится к выражению $\frac{e^2}{R}$, характеризующему взаимное отталки-

вание ядер, в то время как при больших R она имеет асимптотическую форму

$$-\frac{e^2}{R} e^{-\alpha R}, \text{ или } e^2 \alpha e^{-\alpha R}.$$

Последнюю легко получить из выражения

$$\psi_+^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} (e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b}).$$

Возводя в квадрат, получаем

$$|\psi_+^\circ|^2 = \frac{\alpha^3}{2\pi} [e^{-2\alpha r_a} + e^{-2\alpha r_b} + 2e^{-\alpha(r_a + r_b)}], \quad (6)$$

что после подстановки в (5) дает при больших R выражение выше написанного вида.

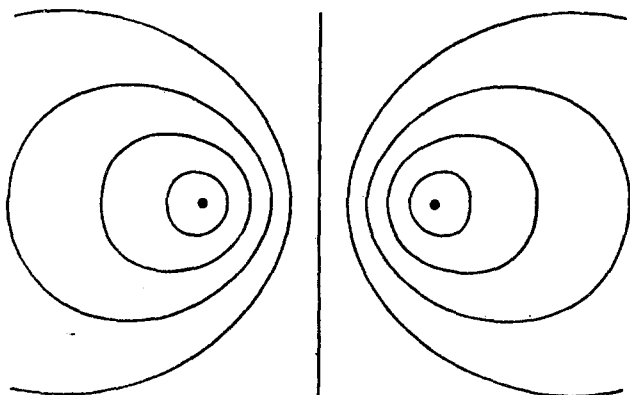


Рис. 4.

В противоположном случае нечетной волновой функции ψ_-° среднее распределение электрического заряда $\rho = e|\psi_-^\circ|^2$ таково, как если бы две половины электрона, связанные с ядрами, отталкивались друг от друга. Поверхности $\rho = \text{const}$ теперь схожи с эквипотенциальными поверхностями двух разноименных зарядов, причем плоскость, проходящая посередине между обоими ядрами, перпендикулярно к линии, их соединяющей, соответствует $\rho = 0$ (рис. 4). В этом случае при любых R взаимное отталкивание ядер не может быть компенсировано, так как между ними всегда не хватает отрицательного заряда. Результирующая сила как функция расстояния изобразится в этом случае пунктирной кривой рис. 5, а соответствующая потенциальная энергия

$$\bar{U} = \frac{e^2}{2} - e^2 \int \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) |\psi_-^\circ|^2 dV$$

где

$$|\psi_-|^2 = \frac{\alpha^3}{2\pi} [e^{-2\alpha r_a} + e^{-2\alpha r_b} - 2e^{-\alpha(r_a + r_b)}],$$

изобразится сплошной кривой. Таким образом устойчивое соединение двух протонов и электронов в систему H_2^+ возможно только в том случае, если движение электрона описывается четной волновой функцией.

Ясно, что при одном и том же R энергия этого состояния меньше, чем другого, описываемого нечетной функцией, полученной из тех же атомных волновых функций ψ^0 , что и четная.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ И СИЛЫ

В предыдущем изложении мы не принимали во внимание кинетическую энергию T электрона. В стационарном состоянии среднее ее значение \bar{T} как и \bar{U} , есть функция R , и результирующая сила

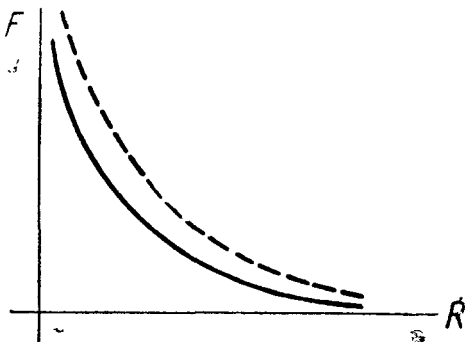


Рис. 5.

между ядрами должна быть определена не как $-\frac{dU}{dR}$, но как $-\frac{dW}{dR}$, где W — полная энергия, равная $\bar{T} + \bar{U}$.

Эту полную энергию можно определить двумя способами: прямым, основанным на уравнении Шредингера, и косвенным, впервые предложенным Слейтером, основанным на теореме вириала.

Умножая уравнение Шредингера (1) на его решение ψ^0 , которое мы будем считать вещественным, и интегрируя, получим

$$\int \psi^0 \nabla^2 \psi^0 dV + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int (W - U) \psi^0{}^2 dV = 0;$$

отсюда, так как

$$\int \psi^0{}^2 dV = 1,$$

$$W = \int U \psi^0{}^2 dV - \frac{h^2}{8\pi^2 m} \int \psi^0 \Delta^2 \psi^0 dV. \quad (7)$$

Эта формула дает точное значение энергии W , если функция ψ^0 есть точное решение уравнения (1). Применяя приближенное выражение для ψ^0 , при помощи (7) мы можем вычислить соответствующее приближенное значение W . Следует заметить, что первый член в (7) есть средняя потенциальная энергия \bar{U} , соответствующая

распределению электронного заряда с объемной плотностью $e|\psi^0|^2$, в то время как второй член дает среднее или вероятное значение кинетической энергии, которая представляется оператором

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2.$$

Если средняя потенциальная энергия известна, то при помощи теоремы вириала можно найти и среднюю кинетическую энергию. Как известно, в случае чисто кулоновых сил теорема вириала сводится к равенству $2\bar{T} = -\bar{U}$.

Для применимости ее в этой форме необходимо либо учитывать движение положительных ядер либо же считать, что результирующая сила, действующая на ядра, исчезает, так что последние остаются неподвижными, как это, например, имеет место, если ион H_+^2 находится в равновесном состоянии при $R = R_0$.

При других значениях R на ядра должны действовать некоторые внешние силы или, точнее, две равные и противоположные силы F_a и F_b , уравнивающие электрические силы $\pm F$, которые они испытывают со стороны друг друга и электрона.

Теорема вириала в этом случае принимает более общую форму

$$2\bar{T} = -\bar{U} - F_a r_a - F_b r_b,$$

или, так как $F_a = -F_b = F$ (где F электрическая сила, действующая на b) и $r_b - r_a = R$ (радиус-вектор b относительно a), то

$$2\bar{T} = -\bar{U} + FR, \quad (8)$$

где F нужно определить как

$$F = -\frac{d}{dR} (\bar{U} + \bar{T}). \quad (8a)$$

Если функция $\bar{U}(R)$ известна, для \bar{T} мы получим следующее дифференциальное уравнение

$$2\bar{T} + R \frac{d\bar{T}}{dR} = -\bar{U} - R \frac{d\bar{U}}{dR},$$

которое эквивалентно уравнению для полной энергии W

$$2W + R \frac{dW}{dR} = \bar{U}.$$

Умножив его на R , мы получим

$$\frac{d}{dR} (R^2 W) = R \bar{U},$$

т. е.

$$W = -\frac{1}{R^2} \int_0^\infty \bar{U} R dR; \quad (9)$$

верхний предел выбран так, что $W = 0$ при $R \rightarrow \infty$.

Возвращаясь к прямому методу вычисления W , подставим вместо ψ° в (7) одно из выражений (3) или (3а). Так как $\varphi^\circ(r_a)$ и $\varphi^\circ(r_b)$ точные решения уравнений

$$\nabla^2 \varphi^\circ(r_a) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W^\circ - U_a) \varphi^\circ(r_a) = 0$$

и

$$\nabla^2 \varphi^\circ(r_b) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W^\circ - U_b) \varphi^\circ(r_b) = 0$$

при $U_a = -\frac{e^2}{r_a}$, $U_b = -\frac{e^2}{r_b}$ и W° , равном энергии изолированного атома Н в состоянии φ° , то

$$\bar{T} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \int \psi^\circ \nabla^2 \psi^\circ dV = \frac{1}{2(1 \pm I)} \int (\varphi_a \pm \varphi_b) [(W^\circ - U_a) \varphi_a \pm (W^\circ - U_b) \varphi_b] dV,$$

где мы положили для краткости

$$\varphi_a = \varphi^\circ(r_a) \quad \text{и} \quad \varphi_b = \varphi^\circ(r_b).$$

Это выражение легко привести к виду

$$\bar{T} = W^\circ - \frac{K \pm L}{1 \pm I},$$

где

$$K = \int U_a \varphi_a^2 dV = \int U_b \varphi_b^2 dV, \quad (10)$$

$$L = \int U_a \varphi_a \varphi_b dV = \int U_b \varphi_b \varphi_a dV. \quad (10a)$$

Далее

$$\bar{U} = \int U \varphi^{\circ 2} dV = \frac{1}{2(1 \pm I)} \int \left(\frac{e^2}{R} + U_a + U_b \right) (\varphi_a \pm \varphi_b)^2 dV,$$

т. е.

$$\bar{U} = \frac{e^2}{R} + \frac{K + M \pm 2L}{1 \pm I}, \quad (11)$$

где

$$M = \int U_a \varphi_b^2 dV = \int U_b \varphi_a^2 dV. \quad (11a)$$

Отсюда

$$W = W^\circ + \frac{e^2}{R} + \frac{M \pm L}{1 \pm I}. \quad (12)$$

Интеграл M представляет собой кулонову энергию электронного заряда, распределенного около одного из ядер, в предположении, что второе ядро отсутствует. L соответствует как бы смеси двух распределений электронного заряда (не аддитивной, а мультипликативной), относящихся к различным ядрам.

Интеграл L обыкновенно называется „перестановочным интегралом“. M можно вычислить следующим образом. Представим себе сферу с радиусом R и центром в a . Содержащаяся в этой сфере часть заряда электрона, распределенная радиально-симметрично около a , будет действовать на ядро b , находящееся на поверхности сферы так, как если бы заряд всей этой части был сосредоточен в центре; потенциал внешней части заряда будет одинаковым и в b и в центре сферы a . Мы получаем таким образом

$$\begin{aligned} M &= \int U_b \varphi_a^2 dV = -\frac{e^2}{R} \int_0^R \varphi_a^2 4\pi r^2 dr - e^2 \int_R^\infty \varphi_a^2 4\pi r dr = \\ &= -\frac{e^2}{R} \frac{\alpha^3}{\pi} \int_0^R e^{-2\alpha r} 4\pi r^2 dr - e^2 \frac{\alpha^3}{\pi} \int_R^\infty e^{-2\alpha r} 4\pi r dr = \\ &= 4e^2 \alpha^3 \left[-\frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \left(\frac{1 - e^{-\beta R}}{\beta} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{e^{-\beta R}}{\beta} \right], \end{aligned}$$

где

$$\beta = 2\alpha,$$

т. е.

$$M = -\frac{e^2}{R} + 2 \frac{e^2}{R} (1 + \alpha R) e^{-2\alpha R}.$$

Вычисление L и I легче всего произвести, вводя эллиптическую (точнее, сферическую) систему координат λ, μ, φ , определяемую равенствами $r_a + r_b = R\lambda$, $r_a - r_b = R\mu$ или $r_a = c(\lambda + \mu)$, $r_b = c(\lambda - \mu)$, где $c = \frac{R}{2}$, φ — азимут относительно оси x .

Полагая $y^2 + z^2 = \rho^2$, мы имеем

$$r_a^2 = (x + c)^2 + \rho^2, \quad r_b^2 = (x - c)^2 + \rho^2,$$

откуда

$$\begin{aligned} r_a^2 - r_b^2 &= 4cx = 4c^2 \lambda \mu, \\ r_a^2 + r_b^2 &= 2(x^2 + c^2 + \rho^2), \end{aligned}$$

следовательно

$$x = c\lambda\mu, \quad \rho = c\sqrt{(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)}.$$

Квадрат элемента длины

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = dx^2 + d\rho^2 + \rho^2 d\varphi^2$$

в новой системе координат равен

$$ds^2 = c^2(\lambda - \mu^2) \left(\frac{d\lambda^2}{\lambda^2 - 1} + \frac{d\mu^2}{1 - \mu^2} \right) + c^2(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) d\varphi^2.$$

Отсюда найдется выражение для элемента объема

$$dV = c^3(\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi.$$

Следует заметить, что при интегрировании по всему объему λ должно изменяться от 1 до ∞ , μ — от -1 до 1 и φ — от 0 до 2π . Итак

$$L = e^2 \int \frac{1}{r_a} \varphi_a \varphi_b dV = \frac{e^2 \alpha^3}{\pi} \int \frac{1}{r_a} e^{-\alpha(r_a + r_b)} dV$$

или, так как

$$r_a + r_b = 2c\lambda \quad \text{и} \quad r_a = c(\lambda + \mu),$$

$$\begin{aligned} L &= \frac{e^2 \alpha^3 c^2}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^{\infty} e^{-2\alpha c\lambda} (\lambda - \mu) d\lambda d\mu d\varphi = \\ &= 2e^2 \alpha^3 c^2 \int_{-1}^1 \int_1^{\infty} e^{-2\alpha c\lambda} (\lambda - \mu) d\lambda d\mu = 4e^2 \alpha^3 c^2 \int_1^{\infty} e^{-2\alpha c\lambda} \lambda d\lambda \end{aligned}$$

т. е.

$$L = e^2 \alpha (1 + \alpha R) e^{-\alpha R}.$$

Аналогично мы найдем I

$$\begin{aligned} I &= \int \varphi_a \varphi_b dV = \frac{\alpha^3}{\pi} \int e^{-\alpha(r_a + r_b)} dV = \\ &= 2\alpha^3 c^3 \int_1^{\infty} \int_{-1}^1 e^{-2\alpha c\lambda} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu = \\ &= \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} (\alpha R)^2 \right] e^{-\alpha R}. \end{aligned}$$

Таким образом согласно (12)

$$W = W^0 + \frac{e^2}{R} + \frac{\frac{e^2}{R} [-1 + 2(1 + \alpha R) e^{-2\alpha R}] \pm e^2 \alpha (1 + \alpha R) e^{-\alpha R}}{1 \pm \left[1 + \alpha R + \frac{1}{3} (\alpha R)^2 \right] e^{-\alpha R}}.$$

Читатель может сам убедиться в том, что тот же результат для полной энергии получится с помощью уравнения (9).

Мы не будем обсуждать вопроса о том, какова степень приближения, полученного этим методом для средних значений R . Мы уже знаем, что при убывании R точность результатов должна становиться все меньше и меньше. Качественный характер наших вычислений не изменяет, однако, основного результата их, а именно, что кривая $W(R)$ в четном случае лежит ниже, чем в нечетном, особенно отличаясь от последней при средних значениях R , когда она обладает минимумом, соответствующим устойчивому состоянию иона H_2^+ .

Силы, связывающие эту систему, обязаны своим происхождением коллективизации электрона двумя протонами в связи с четным характером волновой функции, описывающей его движение. Эту

коллективизацию не следует рассматривать как результат того факта, что электрон движется от одного ядра к другому. Такое колебательное движение может быть представлено путем суперпозиции четного и нечетного состояний, принимая во внимание различие их энергий. Полагая

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \psi_+^0 e^{-i \frac{2\pi}{h} W_+ t} \\ \psi_- &= \psi_-^0 e^{-i \frac{2\pi}{h} W_- t},\end{aligned}$$

мы видим, что при достаточно больших R функция

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_+ + \psi_-),$$

которая может быть написана в виде

$$\psi = \frac{1}{2} \varphi_a \left[(e^{-i \frac{2\pi}{h} W_+ t} + e^{-i \frac{2\pi}{h} W_- t}) + \varphi_b (e^{-i \frac{2\pi}{h} W_+ t} - e^{-i \frac{2\pi}{h} W_- t}) \right]$$

поочередно сводится к φ_a^0 и φ_b^0 с частотой „биений“, равной

$$\frac{W_- - W_+}{h}.$$

Плотность вероятности $\psi\psi^*$ колеблется, причем максимум ее переходит поочередно от одного ядра к другому, что указывает на подобное же колебательное движение электрона. Мы видим, что такое движение соответствует не стационарному состоянию рассматриваемой системы, но суперпозиции (или чередованию) двух состояний с противоположной симметрией.

Распределение вероятности, а значит и электрического заряда в каждом из этих стационарных состояний должно оставаться постоянным во времени.

4. Молекула H_2 и обменный эффект

Установив основные принципы, которые определяют образование иона H_2^+ , мы легко поймем природу сил, связывающих простейшую нейтральную молекулу H_2 .

Как и в случае атома He, который также имеет два электрона, мы можем описывать движение каждого электрона так, как если бы он был один; для учета их взаимодействия нужно соответствующим образом изменить электрическое поле, вызываемое ядрами, например, введя некоторую экранирующую постоянную для их эффективных зарядов. Мы получим таким образом описание нормального состояния молекулы H_2 , которое в смысле числа электронов представляет собой точное дублирование нормального состояния иона H_2 при несколько уменьшенном заряде обоих ядер. Если бы не это уменьшение, то плотность электронного заряда в H_2 была бы точно вдвое больше, чем в H_2^+ при том же расстоянии между

ядрами; это выразилось бы в удвоении электрической силы, действующей на оба ядра, при $R \neq R_0$.

Поскольку электроны в H_2 находятся в одинаковом состоянии движения, их магнитные оси или „спины“ должны быть противоположно направлены, так что молекула H_2 , как и атом He в нормальном состоянии, должна быть диамагнитной.

В первом возбужденном состоянии H_2 движение одного электрона может описываться четной, а второго — нечетной функцией, соответствующей тем же нормальным состояниям отдельных атомов. В этом случае связывающее действие одного электрона уравновесится расталкивающим действием другого, так что молекула разорвется на отдельные атомы.

Нормальное состояние H_2 может быть на основании изложенных соображений описано волновой функцией Ψ_0 , равной произведению двух одинаковых функций $\varphi_+^0(r_1)$ и $\varphi_+^0(r_2)$ для двух электронов. Подставляя выражение (3) для φ_+^0 , мы получим

$$\Psi^0 = \frac{1}{2(1+I)} [\varphi^0(r_{a1}) \varphi^0(r_{b2}) + \varphi^0(r_{a2}) \varphi^0(r_{b1}) + \varphi^0(r_{a1}) \varphi^0(r_{a2}) + \varphi^0(r_{b1}) \varphi^0(r_{b2})],$$

где r_{a1} есть расстояние первого электрона от ядра a , r_{a2} — то же для второго электрона и т. д. Эта функция изображает суперпозицию четырех различных состояний, соответствующих четырем возможностям присоединения двух электронов к двум ядрам:

1. Электрон 1 связан с ядром a , электрон 2 с b ,
2. „ „ „ „ b , „ „ a
3. Оба электрона связаны с ядром a ,
4. „ „ „ „ b .

Первые два состояния могут быть названы неполярными, вторые два — полярными. Четыре члена в (12) имеют одинаковые численные множители, т. е. четыре состояния, ими изображаемые, считаются равновероятными.

Поэтому это предположение должно скрываться в самой форме волновой функции (13). Оно представляет собой очевидное следствие нашего метода описания движения двух электронов независимо друг от друга, сводящего их взаимодействие только к изменению эффективного заряда ядер. Но на самом деле, взаимное отталкивание электронов должно сделать их скопление у одного ядра значительно менее вероятным событием, чем их распределение между разными ядрами. Поэтому мы сделаем относительно небольшую ошибку, если опустим два полярных члена в (13). Это, конечно, потребует исправления нормирующего множителя. Новая функция, соответствующая суперпозиции только неполярных состояний с теми же амплитудами вероятности, оказывается равной

$$\Psi_+^0 = \frac{1}{\sqrt{2(1+I^2)}} [\varphi^0(r_{a1}) \varphi^0(r_{b2}) + \varphi^0(r_{a2}) \varphi^0(r_{b1})]. \quad (13)$$

Эта функция была впервые введена Гейтлером и Лондоном в их теории молекулы H_2 по следующим причинам. Два водородных атома, помещенные на достаточно большом расстоянии друг от друга, приближенно описываются произведением атомных волновых функций, соответствующим соединению каждого электрона с некоторым ядром. Это соединение может быть достигнуто двумя разными способами, которые получают друг из друга перестановкой электронов. Каждая из полученных волновых функций $\varphi^0(r_{a1})\varphi^0(r_{b2})$ и $\varphi^0(r_{a2})\varphi^0(r_{b1})$ не может представлять стационарное состояние всей системы, так как при этом не соблюдается принцип тождественности, или, точнее, принцип Паули. Этот принцип требует, чтобы волновая функция, описывающая два электрона, была бы симметричной или антисимметричной по отношению к геометрическим координатам обоих электронов; в первом случае результирующий спин должен равняться нулю, во втором — единице (т. е. спины двух электронов, равные половине $\frac{h}{2\pi}$, параллельны друг другу). Эти две функции могут быть получены соответственно сложением и вычитанием двух мультипликативных функций и умножением результата на надлежащим образом выбранный множитель. В первом случае мы получим функцию (13), а во втором функцию (13a)

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-R)}} [\varphi^0(r_{a1})\varphi^0(r_{b2}) - \varphi^0(r_{a2})\varphi^0(r_{b1})]. \quad (13a)$$

Эти две функции, удовлетворяют принципу тождественности, обладают еще и тем преимуществом, что они взаимно ортогональны при всех значениях R (в то время как мультипликативные функции $\varphi^0(r_{a1})\varphi^0(r_{b2})$ и $\varphi^0(r_{a2})\varphi^0(r_{b1})$ ортогональны лишь при $R \rightarrow \infty$). Дальнейшие их преимущества заключаются в том, что они изображают стационарные состояния всей системы точно в том смысле, что переходы из одного состояния в другое вследствие взаимодействия электронов невозможны.

В самом деле, мы знаем, что вероятность такого перехода определяется выражением

$$\int \int \Psi_- \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_+ dV_1 dV_2,$$

которое тождественно обращается в нуль, так как функция Ψ_+ и $\frac{1}{r_{12}}$ симметричны по отношению к обоим электронам, в то время как Ψ_- антисимметричны. Следует подчеркнуть, что функции Ψ_+ и Ψ_- симметричны или антисимметричны в двояком смысле: 1) относительно перестановок двух электронов и 2) относительно координат x (или также y и z) двух электронов. Именно, если мы одновременно заменим x_1 и x_2 на $-x_1$ и $-x_2$, т. е. переместим каждый электрон из его первоначального положения в симметрично расположенное относительно обоих ядер (или плоскости, проходящей между ними), то функция (13) останется неизменной, а (13a)

переменит знак. Чтобы избежать путаницы, мы будем называть симметрию первого типа „перестановочной симметрией“, а второго типа — „пространственной симметрией“ или „четностью“; последняя, очевидно, эквивалентна симметрии к перестановкам ядер (которые считаются тождественными). Недостаточно ясное понимание этой двусмысленности в свойствах симметрии волновых функций Ψ_+ и Ψ_- приводит часто к неправильным представлениям о природе сил, связывающих атомы в случае Ψ_+ или препятствующих этой связи в случае Ψ_- .

Если мы вычислим энергии W_+ и W_- системы из двух электронов в зависимости от междядерного расстояния R , пользуясь прямым методом, применявшимся в предыдущем параграфе, то мы получим две кривые того же вида, как на рис. 2, которые соответствуют четному и нечетному состоянию каждого из двух обобщенных электронов.

Мы уже знаем, что связывающее действие каждого отдельного электрона зависит от свойства четности. Перестановочный эффект сам по себе не является причиной связывающих сил (которые часто ошибочно трактуются как „объемные или перестановочные силы“); в действительности последние обязаны своим существованием свойству четности, связанному с перестановочной симметрией. Истинный динамический смысл „обменного эффекта“ состоит в одновременной коллективизации двух электронов двумя одинаковыми ядрами с учетом невозможности (или невероятности) их скопления у одного ядра. Таким образом химическая связь двух атомов Н в молекуле H_2 должна трактоваться не как обменный эффект (как это делают обычно), но как результат коллективизации каждого из электронов в связи с четным характером его движения. Если симметричная волновая функция Ψ_+ соответствует четному движению обоих электронов, то не следует думать, что антисимметричная волновая функция Ψ_- соответствует нечетному движению каждого из двух электронов; в самом деле, невозможно построить функцию, антисимметричную по отношению к перестановке двух электронов из одинаковых волновых функций каждого из них. Мы приходим, таким образом, к заключению, что функция Ψ_- должна соответствовать двум различным индивидуальным состояниям движения — четному для одного электрона и нечетному для другого. Это заключение легко проверить, взяв произведение функций (3) и (3а) для двух электронов, переставив затем электроны и вычтя результаты друг из друга. Опуская нормирующий множитель, получим

$$(a_1 + b_1)(a_2 - b_2) - (a_2 + b_2)(a_1 - b_1) = 2(b_1a_2 - a_1b_2),$$

где для краткости положено $a_1 = \varphi^0(r_{a1})$ и т. д. Это выражение представляет собой не что иное, как функцию Ψ_- . Следует отметить, что оба полярных состояния совершенно исчезли в на-

писанной комбинации. Если бы мы взяли четную комбинацию вместо нечетной, то мы получили бы функцию

$$2(a_1 a_2 + b_1 b_2),$$

содержащую только полярные состояния. Тот факт, что в состоянии движения, описываемом функцией Ψ_- , соединение атомов в устойчивую молекулу невозможно, непосредственно следует из взаимной компенсации связывающего действия, оказываемого „четным“ электроном, „развязывающим“ действием, оказываемым нечетным электроном. Энергии W_{\pm} симметричного и антисимметричного состояний в теории Гейтлера-Лондона могут быть приближенно вычислены также методом, который применялся в § 3 для одного электрона. Мы получим из уравнения Шредингера для всей системы

$$W = \int \int U \psi^2 dV_1 dV_2 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \int \int \psi^2 (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi^2 dV_1 dV_2,$$

где ∇_1^2 и ∇_2^2 — лапласовы операторы для координат первого и второго электронов. Потенциальная энергия равна

$$U = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - e^2 \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{b2}} \right).$$

При помощи двух уравнений для отдельных атомов

$$\nabla_1^2 a_1 + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(W^0 + \frac{e^2}{r_{a1}} \right) a_1 = 0, \quad \nabla_1^2 b_1 + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(W^0 + \frac{e^2}{r_{b1}} \right) b_1 = 0,$$

$$\nabla_2^2 a_2 + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(W^0 + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) a_2 = 0, \quad \nabla_2^2 b_2 + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(W^0 + \frac{e^2}{r_{a2}} \right) b_2 = 0,$$

мы легко найдем среднюю кинетическую энергию электронов.

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \int \int \psi (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi dV_1 dV_2 = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{2(1 \pm I^2)} \cdot \\ &\int \int (a_1 b_2 \pm a_2 b_1) [(b_2 \nabla_1^2 a_1 \pm \nabla_1^2 a_2 b_1) + (a_1 \nabla_2^2 b_2 \pm b_1 \nabla_2^2 a_2)] dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{1}{2(\pm I^2)} \int \int (a_1 b_2 \pm b_1 a_2) \left[\left(2W^0 + \frac{e^2}{r_{a1}} + \frac{e^2}{r_{b2}} \right) a_1 b_2 \pm \right. \\ &\quad \left. \pm \left(2W^0 + \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{a2}} \right) a_2 b_1 \right] b V_1 b V_2, \end{aligned}$$

т. е.

$$\bar{T} = 2 \left(W^0 + \frac{K \pm LI}{1 \pm I^2} \right).$$

Среднее значение потенциальной энергии равно

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{1}{2(1 \pm I^2)} \int \int U (a_1^2 b_2^2 + a_2^2 b_1^2 \mp 2a_1 a_2 b_1 b_2) dV_1 dV_2 = \\ &= \frac{e^2}{R} - 2 \frac{K + M \pm LI}{1 \pm I^2} + \frac{N \pm P}{1 \pm I^2}, \end{aligned}$$

где

$$P = e^2 \int \int \frac{1}{r_{12}} a_1^2 b_2^2 dV_1 dV_2, \quad Q = e^2 \int \int \frac{1}{r_{12}} a_1 b_1 a_2 b_2 dV_1 dV_2.$$

Складывая найденные выражения, получаем

$$W_{\pm} = 2W^0 + \frac{e^2}{R} + \frac{N \pm P - 2(M \pm LI)}{1 \pm I^2}. \quad (14)$$

При сравнении W_{\pm} с удвоенным выражением (12) (для четного состояния), соответствующими методу „независимых“ электронов нужно иметь в виду, что их взаимодействие учитывается в этом методе путем уменьшения эффективного заряда ядер. Мы не будем останавливаться на вычислении интегралов N и P , так как выражение (14) представляет собой лишь грубое приближение для таких значений R , при которых фактически происходит соединение атомов в молекулу. Следует только упомянуть, что интегралы M и N изображают обычную кулонову энергию электрона, распределенного около одного ядра, по отношению ко второму ядру и взаимную энергию электронов, распределенных около отдельных ядер. L и P имеют аналогичный смысл для распределения „смешанного“ типа, когда каждый электрон частично соединен с каждым из двух ядер. Последние интегралы обычно называются „обменными“ (или перестановочными) интегралами. Метод Гейтлера и Лондона, так же как и описанный выше более простой метод, следует считать чисто качественным методом характеристики химических сил на основе понятия коллективизации электронов.

Существенным преимуществом метода Гейтлер-Лондона является то, что он без всяких изменений распространяется на случай двух различных ядер. В этом случае приближенное описание движения электрона, коллективизированного двумя ядрами при помощи метода § 2, становится невозможным, так как соображения, основанные на пространственной симметрии, т. е. четности или нечетности, неприменимы в том случае, когда ядра различны. Метод Гейтлера-Лондона может применяться, однако, в этом случае без всяких изменений, кроме замены двух тождественных атомных функций двумя различными $\varphi_a^0(r)$ и $\varphi_b^0(r)$. * Перестановка двух электронов приводит здесь, как и в частном случае одинаковых ядер, к их одновременной коллективизации; функция, полученная путем перестановки, будет вновь изображать такое состояние движения, которое соответствует некоторой концентрации заряда в области между обоими ядрами.

5. ХИМИЧЕСКАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИН

Теорию Гейтлера-Лондона часто называли „спиновой теорией валентности“. Причиной этого послужил тот факт, что пара электронов, обуславливающая химическую связь, имеет результирующий спин, равный нулю, в то время как в случае параллельных спинов

* Если одно из двух ядер имеет значительно больший заряд, чем другое, то заряд электрона будет в основном сосредоточен вблизи него, и коллективизация его будет выглядеть как экспроприация; вся система будет сильно гетерополярной (ионной).

такая связь невозможна. Эти результаты привели многих химиков, не имеющих достаточного знакомства с волновой механикой, к ложному пониманию природы химической связи в новой теории. Некоторые из них полагают, например, что эта связь возникает благодаря взаимному притяжению противоположно направленных магнитных моментов обоих электронов. Ошибочность этой мысли ясно видна из того, что мы в предыдущем не вводили в рассмотрение никаких сил, кроме кулоновых сил. В ряде работ указывается на то, что „перестановочный“ член, представляющий добавочную энергию притяжения в формуле Гейтлер-Лондона (14), соответствует особым „обменным“ силам квантовой механики, неизвестным в механике классической. Такая точка зрения есть результат неправильного отождествления математического приема, заключающегося в перестановке обоих электронов с целью получения симметричной или антисимметричной функции, согласующейся с принципом тождественности, с реальным физическим процессом соединения атомов в молекулу. В точной теории стационарных состояний молекулы H_2 о перестановке обоих электронов вообще не могло бы быть речи. Эта перестановка производится нами лишь потому, что мы исходим из двух изолированных атомов, в которых каждый электрон связан с соответствующим ядром; физический смысл перестановки электронов при описании происхождения химической связи в действительности заключается в одновременной коллективизации этих электронов. То обстоятельство, что результирующий спин молекулы H_2 в нормальном состоянии равен нулю, не имеет непосредственного динамического отношения к взаимодействию между обоими атомами. С точно таким же положением мы встречаемся и в случае атома He в нормальном состоянии; противоположность спинов соответствует в обоих случаях тождественности „орбитальных“ движений в согласии с принципом Паули, а также тому обстоятельству, что состояние двух электронов с минимальной энергией осуществляется при движении их в наиболее низких индивидуальных состояниях с противоположными спинами. Тот факт, что химическая связь осуществляется парой электронов, вытекает, таким образом, из принципа Паули и не имеет более глубокого динамического смысла. Химическая связь могла бы осуществиться и одним электроном, как в случае иона H_2^+ ; так как, однако, принцип Паули в связи с двумя возможностями ориентации спина разрешает двум электронам находиться в одинаковых „связывающих“ состояниях движения, соответствующих нормальному (наиболее низкому) состоянию индивидуального атома, то естественно, что химическая связь осуществляется обычно парой коллективизированных электронов с противоположными спинами во всех тех случаях, где такая пара возможна. Если к подобной „паре“ добавляется еще третий электрон, то он будет принужден двигаться в другом (коллективизированном) состоянии, соответствующем несколько большему (ближайшему) значению энергии. При достаточно больших междудерных расстояниях таким состоянием в случае одинаковых ядер (только этот случай мы и будем иметь в виду в дальнейшем)

будет то, которое описывается волновой функцией (3а), причем φ^0 означает те же атомные состояния, какие образуют и симметричную функцию (3). Такой электрон не помогает сдерживать вместе два атома, или, вернее, ядра, но, наоборот, так сказать „сводит на-нет“ работу одного из двух других связывающих электронов. Это развязывающее действие еще возрастает при добавлении четвертого электрона, находящегося в том же нечетном состоянии, как и третий.

Эти соображения объясняют невозможность существования при нормальных условиях таких систем, как He_2^+ или молекулы He_2 . Они в то же время показывают, что эти системы могут быть образованы, если вместо того, чтобы исходить из четырех нормальных атомных состояний, мы позволим одному из четырех электронов перейти в возбужденное атомное состояние. Рассмотрим, например, два возбужденных атома He, у каждого из которых один электрон находится в нормальном одноквантовом состоянии, а второй в двухквантовом. Если мы предположим, что по каким-то причинам возбужденный электрон не может вернуться в нормальное состояние (т. е. возбужденное состояние метастабильно), то стационарное состояние всей системы после коллективизации будет четным или симметричным, так как оба двухквантовых электрона коллективизируются в четное состояние так же, как и два одноквантовых, и мы получим устойчивую молекулу He_2^* в электронно-возбужденном состоянии (как указано звездочкой), в которой атомы связаны друг с другом двойной связью (каждая связь с обычной точки зрения соответствует симметричной паре электронов с противоположно направленными спинами). Если полная энергия такой системы при всех значениях R больше, чем энергия двух нормальных атомов He, то в конце концов система разделится на два атома. Именно так и обстоит дело с гелием. Однако может случиться, и на самом деле часто случается, что два атома с двумя или несколькими внешними электронами смогут благодаря возбуждению нескольких электронов соединиться в молекулу, наименьшая энергия которой, соответствующая равновесному расстоянию между ядрами, значительно меньше энергии двух отдельных атомов в нормальном состоянии. Такая молекула будет не только относительно устойчивой, как He_2^* , но устойчивой в в абсолютном смысле слова. В этом случае возбуждение двух атомов или, по крайней мере, одного из них, является необходимым условием и в то же время непосредственным следствием их химического соединения.

С этой точки зрения максимальное число простых связей, которые могут образоваться между двумя одинаковыми атомами, равно числу внешних электронов в каждом из них. Как правило, внутренние электроны можно при этом не принимать во внимание, так как их возбуждение, т. е. переход на внешние вакантные уровни, требует таких количеств энергии, которые не компенсируются энергией, выигрываемой при химическом соединении атомов.

По этой причине максимальная валентность химического эле-

мента в основном определяется числом его внешних электронов, которые на этом основании часто называются „валентными“. Когда это число мало (меньше 4), его обычно называют „положительной валентностью“, когда же оно больше 4 — „отрицательной валентностью“, потому что соединение атома *A* первого (металлического) типа с атомом *B* второго (металлоидного) типа приводит к образованию гетерополярной или ионной молекулы, которая, обычно, описывается как результат экспроприации атомом *B* внешних электронов атома *A*. Как уже было указано выше, в действительности имеет место коллективизация, а не простая экспроприация.

Следует упомянуть, что образование молекулы из двух различных атомов, особенно таких, как *A* и *B* (один электроположительный, другой электроотрицательный), не осуществляется путем изъятия из единоличного пользования обоих атомов равного числа электронов, которые коллективизировались бы в виде симметричных пар с противоположными спинами, соответствующими отдельным химическим связям. На самом деле, некоторые или даже все внешние электроны атомов входят в игру и мобилизуются для образования внешней электронной оболочки молекулы. Так обстоит дело по крайней мере с такими молекулами, как NaCl или HCl . В этих случаях не имеет смысла говорить об электронных парах с партнерами, которые комплектуются из разных атомов. Конечно, внешняя электронная оболочка молекулы может быть разделена на отдельные пары, образованные электронами, находящимися в одном и том же коллективизированном состоянии с противоположными спинами — такие, как и в случае внешней оболочки атома. Но эти пары не обязательно образуются партнерами, происходящими из разных атомов.

Валентность атома в теории Гейтлер-Лондона определяется не общим числом внешних электронов, но результирующим спином атома, который равен числу непарных электронов. Эти „холостые“ электроны, находящиеся в различных квантовых состояниях с одинаково ориентированными спинами, соединяются с холостыми электронами другого атома (того же сорта) со спинами, ориентированными в противоположном направлении (противоположные направления спина соответствуют при этом как бы противоположному „полу“), образуя такое же число симметричных пар, удерживающих атомы вместе, причем каждая пара соответствует простой связи.

Эта гейтлер-лондоновская картина химического соединения как результата одного или нескольких „браков“ между холостыми электронами с противоположными спинами представляет очень схематичное описание действительности, которое применимо лишь к простейшим случаям соединения двух одинаковых атомов, например в уже рассмотренные выше молекулы H_2 и H^* .

Необходимо далее отметить, что число холостых электронов в атоме не является определенной, постоянной величиной. Если атом окружен несколькими другими, с которыми он может соеди-

няться, то это число может стать большим, чем в случае изолированного атома, так как взаимодействие атомов может привести к „разводу“ части электронных пар с противоположными спинами (в одном и том же атоме) подобно тому, как это имеет место в случае парамагнетизма металлов, где „развод“ вызывается действием внешнего магнитного поля.

Например, атом углерода в изолированном состоянии имеет одну пару электронов в двухквантовом состоянии с побочным числом $l=0$ (s -состояния) и двух „холостяков“, находящихся в двух из трех различных двухквантовых состояниях с $l=1^*$. Но во всех химических соединениях углерод является четырехвалентным. Это означает, что взаимодействие атома С с другими атомами приводит к разводу первой пары электронов и превращает все четыре электрона в холостяков (из которых один находится в состоянии $l=0$, а остальные в трех различных состояниях с $l=1$). Таким образом гейтлер-лондоновская оценка валентности справедлива, когда среди наружных электронов атома нет парных электронов или когда эти пары не разводятся при образовании химического соединения.

На первый взгляд может показаться, что число холостых электронов во внешней оболочке изолированного атома должно быть очень малым, именно, нулем, если число внешних электронов четно, так что все они могут быть сведены в пары, или равняться одному, если число их нечетно. Однако эта точка зрения расходится с экспериментальными данными, показывающими, что многие атомы и ионы имеют в нормальном состоянии постоянный магнитный момент, проявляющийся в парамагнетизме соответствующего вещества. Но это как будто бы означает, что в нормальном состоянии атомы и ионы не обладают минимальной возможной энергией, так как электроны с одинаково направленным спином должны двигаться по различным орбитам.

Это заключение было бы верно только в том случае, если бы было возможно определять энергию атома как сумму энергии отдельных электронов, учитывая их взаимодействие путем введения некоторого внешнего „самосогласованного“ поля (соответствующего, например, экранированию зарядов ядер). На самом деле эта энергия существенным образом зависит от свойств перестановочной симметрии волновой функции, описывающей движение всей системы электронов. Возьмем, например, случай двух электронов. Если их движение описывается антисимметричной функцией (геометрических координат), то вероятность их встречи в одной и той же точке равна нулю **. Это означает, что их движение таково, как если бы они избегали друг друга. В результате среднее значение

* При этом имеются в виду лишь 4 наружных двухквантовых электрона. Два внутренних одноквантовых электрона не играют роли в химических явлениях.

** При совпадении аргументов x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 функция $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ не может, очевидно, меняться от их перестановки, а, с дру-

их взаимной потенциальной энергии $\frac{e^2}{r_{12}}$, а следовательно и полной энергии, должно при этом быть меньше, чем в противоположном случае движения, описываемого симметричной волновой функцией. В последнем случае электроны не избегают друг друга, но, наоборот, вероятность их встречи в одной и той же точке больше, чем в случае движения, описываемого произведением двух волновых функций $\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2)$, соответствующим независимому движению обоих электронов. Антисимметричное состояние, описываемое функцией

$$\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_2(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2), \quad (15)$$

возможно, конечно, только в том случае, если индивидуальные состояния φ_1 и φ_2 различны. При этом условии из двух типов движения, согласующихся с принципом тождественности электронов, т. е. антисимметричного (15) и симметричного

$$\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) + \varphi_2(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2),$$

первый будет соответствовать меньшей энергии, нежели второй. Но, согласно принципу Паули, антисимметричное состояние (15) связано с одинаковым направлением спинов обоих электронов, т. е. с результирующим магнитным моментом атома. Поэтому, если два различные состояния φ_1 и φ_2 соответствуют одинаковой энергии отдельного электрона, т. е. если они вырождены, то нормальным состоянием системы будет антисимметричное состояние обоих электронов с результирующим спином 2. Если же энергия W_1 состояния φ_1 меньше, чем энергия W_2 состояния φ_2 , то возможны два случая, а именно: если разность энергий $W_2 - W_1$ больше, чем энергия, выигрываемая благодаря уменьшению взаимной потенциальной энергии двух электронов в антисимметричном состоянии, то оба электрона будут находиться в одном и том же индивидуальном состоянии, причем система будет описываться симметричной волновой функцией $\varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2)$, соответствующей отсутствию результирующего спина. В противном случае электронная пара спонтанно разведется, и мы получим два электрона в нечетном состоянии (15).

Эти результаты можно обобщить на систему любого числа электронов, описываемую в коллективном состоянии движения функцией, антисимметричной по отношению к ним всем:

гой стороны, являясь антисимметричной, она должна при этом менять свой знак. Отсюда следует, что при

$$x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2 \quad \psi = 0,$$

т. е. что встреча двух электронов в одной и той же точке невозможна.

$$\frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \varphi_1(\mathbf{r}_2) & . & . & . & . & \varphi_1(\mathbf{r}_n) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) & \varphi_2(\mathbf{r}_2) & . & . & . & . & \varphi_2(\mathbf{r}_n) \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ \varphi_n(\mathbf{r}_1) & . & . & . & . & . & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (15a)$$

Электроны будут при этом избегать друг друга, что скажется в уменьшении их взаимной потенциальной энергии по сравнению с любым другим состоянием, образованным из тех же индивидуальных состояний $\varphi_1(\mathbf{r})$, $\varphi_2(\mathbf{r})$ и т. д. Поэтому, если их энергии W_1, W_2, \dots, W_n равны или достаточно близки друг другу, то нормальное состояние всей системы будет описываться волновой функцией (15a).

Это соответствует максимально возможному значению результирующего спина всей системы, соответствующего одинаковой ориентации спинов всех отдельных электронов. Однако, если энергии некоторых индивидуальных состояний, например φ_1 и φ_2 , много меньше, чем других, то эти состояния будут заняты парами электронов с результирующим спином, равным нулю, движение же остальных электронов будет описываться функцией вида (15a).

Изложенные соображения позволяют объяснить происхождение ферромагнитных свойств железа и ему подобных тел; сущность ферромагнетизма заключается в спонтанном намагничивании тела (или его отдельных участков) благодаря параллельной ориентации спинов всех (валентных) электронов.

Задача в этом случае гораздо сложнее, чем в случае одного атома, так как мы должны оперировать с большим числом ядер, около которых движутся коллективизованные электроны. В простейшем случае двух ядер, например в случае молекулы H_2 , как было показано выше, нормальное состояние описывается функцией Ψ_1 , симметричной относительно обоих электронов и соответствующей двум одинаковым индивидуальным состояниям движения (четным относительно обоих ядер). Известно несколько двухатомных молекул, которые, как, например, O_2 , обладают магнитным моментом. Два „холостых“ электрона, которые обуславливают магнитный момент молекулы O_2 , по всей вероятности, наиболее удалены от ядер и поэтому не содействуют их связи друг с другом. При таких условиях они ведут себя, как внешние электроны в отдельном атоме при очень малой разности энергий двух последовательных индивидуальных состояний.

6. Многоатомные молекулы и кристаллы

В заключение мы вкратце рассмотрим обобщение предыдущих результатов на случай системы, содержащей более двух неподвижных ядер. Для начала возьмем простейший случай трех протонов, помещенных в вершинах правильного треугольника, и рассмотрим стационарные состояния движения одного электрона в поле этих

трех ядер. Ясно, что, как и в случае двух протонов, электрон будет коллективизирован всеми тремя протонами, так что среднее распределение его электрического заряда будет симметрично относительно всех ядер (пока они находятся на равных расстояниях друг от друга).

Обозначая атомные волновые функции, соответствующие связи электрона с ядрами a, b, c , через $\varphi(r_a), \varphi(r_b), \varphi(r_c)$, мы можем представить его движение в коллективизированном состоянии при достаточно больших междуядерных расстояниях R линейной комбинацией

$$\psi = p_a \varphi(r_a) + p_b \varphi(r_b) + p_c \varphi(r_c),$$

где p_a, p_b, p_c — комплексные числа с одинаковыми модулями (так как при данных условиях вероятности соединения электрона с любым из трех протонов должны быть одинаковы). Эти коэффициенты можно определить из условия, что циклическая перестановка ядер a, b, c должна быть эквивалентна умножению ψ на несущественный множитель вида $e^{i\alpha}$.

Так как такая перестановка заменяет p_a на p_b , p_b на p_c и p_c на p_a , то:

$$p_b = p_a e^{i\alpha}, \quad p_c = p_b e^{i\alpha} = p_a e^{2i\alpha},$$

откуда

$$e^{3i\alpha} = 1, \quad \text{т. е. } \alpha = \frac{2\pi}{3} k \quad \text{при } k = 0, 1, 2.$$

В первом случае получается волновая функция

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\varphi(r_a) + \varphi(r_b) + \varphi(r_c)],$$

симметричная по отношению ко всем трем ядрам. Другие две

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\varphi(r_a) + e^{i\frac{2\pi}{3}} \varphi(r_b) + e^{i\frac{4\pi}{3}} \varphi(r_c)],$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} [\varphi(r_a) + e^{i\frac{4\pi}{3}} \varphi(r_b) + e^{i\frac{2\pi}{3}} \varphi(r_c)]$$

не являются ни симметричными ни антисимметричными. Функция ψ_1 соответствует такому распределению плотности электричества $\rho = e|\psi_1|^2$, которое совершенно аналогично распределению при четной функции в задаче об ионе H_2^+ . Одна треть заряда электрона сосредоточена около каждого ядра, образуя с каждой стороны нечто вроде нитевидного тяжа, стремящегося удерживать ядра вместе, несмотря на их взаимное отталкивание. В случае функций ψ_2 и ψ_3 такие связывающие электронные тяжи практически исчезают. Устойчивый ион H_3^{++} такого типа неизвестен; даже в наиболее благоприятном случае состояния ψ_1 взаимное отталкивание протонов не может быть уравновешено связывающим действием „электронной протоплазмы“.

Однако если к такой системе добавить второй электрон, находящийся также в симметричном (по отношению ко всем ядрам) состоянии, то притягивающее действие почти удвоится и станет способным уравновесить взаимное отталкивание протонов. На самом деле, Л. Дж. Дж. Томсоном и другими физиками в положительных лучах водорода был обнаружен устойчивый ион H_3^+ .

Если, однако, к такой системе добавить еще третий электрон, то она не превратится в нейтральную молекулу H_3 , а, как хорошо известно, разобьется на обычную молекулу H_2 и на нейтральный атом H . Причина этого ясна: третий электрон не может двигаться в том же симметричном состоянии, как и первые два; поэтому он будет принужден расположиться в следующем состоянии ψ_2 или ψ_3 , которые не дают добавочных связывающих сил. Наоборот, благодаря взаимному отталкиванию электронов энергия связи уменьшится, и вся система H_3 будет иметь энергию большую, чем энергия системы $H_2 + H$, поэтому H_3 и превратится в последнюю.

Возможность существования устойчивой трехатомной молекулы кислорода в противоположность водороду зависит от наличия по крайней мере двух различных атомных состояний, из которых образованы коллективизированные состояния электронов в молекулах O_2 и O_3 . Если бы в предыдущем примере один из трех атомов H находился первоначально в возбужденном состоянии, то третий электрон смог бы двигаться в симметричном состоянии ψ_1 , соответствующем этому возбужденному состоянию; это привело бы при не слишком малых значениях R к относительно устойчивой молекуле H_3^* в электронно-возбужденном состоянии.

Эти рассуждения иллюстрируют волномеханический метод объяснения химических сил и их основной особенности, отсутствующей у сил ван-дер-Ваальса, — свойства „насыщения“.

Если мы возьмем большое число атомов H и дадим им возможность соединиться друг с другом, то они всегда образуют пары в виде молекул H_2 , которые связаны друг с другом только силами ван-дер-Ваальса, зависящими от взаимной поляризации. Иное положение мы встречаем, переходя к атомам углерода, которые, как известно, способны соединяться друг с другом в любом числе, образуя кристалл графита, или алмаза. Такой кристалл, в котором каждый атом окружен четырьмя другими, можно рассматривать как одну молекулу гигантских размеров. Очевидно, причина этого различия лежит в разном числе внешних или валентных электронов у атомов H и C . Согласно представлениям Гейтлер-Лондона образование алмаза можно вообразить себе следующим образом. Из четырех „холостых“ электронов атома C каждый служит для связи его с одним из его четырех соседей, совместно с холостым электроном противоположного спина, происходящим из другого атома. Простая связь между двумя соседними атомами C в алмазе оказывается таким образом точным аналогом связи между атомами H , причем каждый атом C эквивалентен четырем атомам H .

Эта картина дает несколько искаженное представление о действительном положении вещей. Последнее можно точнее описать способом, аналогичным примененному в случае трех атомов Н. Каждый электрон нужно при этом считать коллективизированным всеми атомами кристалла. Каждому атомному состоянию этого электрона соответствует в кристалле, состоящем из n атомов, n коллективных „подсостояний“ (симметричное и антисимметричное в случае $n=2$ и другие, более сложные, при $n>2$). В кристалле алмаза, состоящем из n атомов углерода, имеется $4n$ коллективизированных электрона, которые должны распределяться попарно в $2n$ нижних состояниях из $4n$ состояний, получающихся из четырех различных индивидуальных состояний 4 „холостых электронов“, в отдельном атоме.

Основным недостатком этой схемы является невозможность достаточно точного учета взаимодействия электронов, препятствующего им скопиться (в количестве больше 4) у одного и того же ядра. Это явление скопления и возникновения благодаря ему полярных состояний можно как бы автоматически исключить, распределяя $4n$ электронов между $4n$ коллективизованными состояниями, рассмотренными выше; их движение опишется при этом антисимметричной волновой функцией. Однако это соответствовало бы не реальному, диамагнитному алмазу, а ферромагнитному кристаллу, неизвестному в природе.

Явление скопления можно исключить из рассмотрения применением обобщенного метода Гейтлер-Лондона, образуя линейные комбинации произведений всех волновых функций, представляющих состояния отдельных атомов с определенным распределением электронов. Эти произведения получают одно из другого различными перестановками электронов в соответствии с принципом Паули (для коллективного состояния с результирующим спином, равным нулю).

До сих пор эта программа еще не была выполнена. Существует только одно последовательное волномеханическое исследование кристаллов — это работа Гиллерааса о кристалле LiH, выполненная по методу Гейтлер-Лондона в предположении, что Li находится в виде положительного иона, а H — отрицательного. В исследованиях Брука для кристаллов такого же ионного типа (подобных галогидным соединениям щелочных металлов) не были приняты во внимание явления, связанные с обобществлением электронов. Борн и Майер развили упрощенную теорию ионных кристаллов, основанную на формуле

$$U = \pm \frac{e^2}{R} - \frac{a}{R^6} + ee^{-\beta r},$$

выражающей взаимную энергию двух ионов (одинакового или противоположного знака) как функцию расстояния между их центрами. Таким образом в этой теории, как и в работах выше-

указанных авторов, ионы трактуются как неизменные силовые центры — в согласии со старыми наивными представлениями. Исследование ионных кристаллов, свободное от этих возражений, т. е. должным образом учитывающее обобществление электронов, было выполнено Ленцом и особенно Иенсеном на основе уравнения Томаса-Ферми с несколько измененным решением, полученным посредством вариационного принципа.

Грубая приближенность этого уравнения, в особенности для внешней области атома, ограничивает применимость этого метода к ионным кристаллам, в которых притяжение ионов приписывается только их результирующему заряду, считающему сосредоточенным в центре, а закон отталкивания вытекает из пространственного распределения отрицательного заряда, определяемого уравнением Томаса-Ферми. По этой причине метод Ленца-Иенсена неприменим к металлам.

Наиболее ранняя попытка описать металл на основе обобществления электронов была сделана автором в 1924 г. Металл рассматривался при этом как жидкость с практически постоянной объемной плотностью, образованной свободными (т. е. валентными) электронами, в которой плавают положительные ионы. Взаимное отталкивание соседних ионов могло отчасти компенсироваться отрицательными зарядами, распределенными в области между ними. В 1928 г. эта теория была дополнена учетом кинетической энергии электронов на основании статистики Ферми.

Основное различие химических сил между атомами углерода в алмазе и сил, сдерживающих атомы твердого металла, заключается в том, что плотность электронной протоплазмы в области между двумя соседними атомами в первом случае имеет заметную величину только вблизи линии, их соединяющей („направленная валентность“ Паулинга и Слейтера), в то время как во втором случае она остается практически постоянной везде.

Последний результат был получен также Вигнером и Зейцем⁴ посредством волномеханического метода, учитывающего взаимодействие соседних атомов кристаллической решетки введением условия периодичности для волновых функций, которые описывают движение электрона около определенного атома или иона.

Эта теория была успешно применена к вычислению удельного объема и теплоты испарения натрия. Однако попытка улучшить теорию введением в нее перестановочного эффекта и учетом принципа Паули оказалась безуспешной; результаты простой теории находятся в лучшем согласии с экспериментом, чем результаты теории „улучшенной“.⁵

В заключение следует заметить, что недавно Джонс⁶ развил теорию металлов, особенно металлических сплавов, которая основывается на индивидуальных состояниях коллективизированного электрона в кристаллической решетке (описываемых в теории электропроводности Блоха-Пайерлса). Эта, хотя и неполная теория представляется мне особенно многообещающей; одним из ее главных достижений является объяснение правила Юм-Ротери для

среднего числа свободных электронов, приходящихся на один атом так называемых γ -, ϵ - и η -сплавов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Slater, Phys. Rev., 1934.
 2. Френкель, Волновая механика, т. II, стр. 31.
 3. Френкель, Волновая механика § 30.
 4. Wigner u. Seitz, Phys. Rev., 1933.
 5. Wigner, Phys. Rev., Dec., I, 1934.
 6. Jones, Proc. Roy. Soc., 1934.
-