

## ТЕОРИЯ КВАНТОВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ <sup>1</sup>.

*Ф. Лондон, Берлин.*

### § 1. ВступлениЕ.

Одной из наиболее глубоких и интересных проблем современной атомной теории является та отчетливая и в то же время таинственная по сути закономерность, которая лежит в основе огромного фактического материала и символически выражена на языке химических формул. Первое время при изучении атомов главное внимание было обращено на строение отдельных атомов периодической системы. Теперь мы стоим уже перед задачей испытать наши знания о строении атомов и о господствующих в них динамических законах на проблеме о взаимных силовых действиях атомов друг на друга; определить, достаточно ли полны эти знания для того, чтобы разгадать смысл правил, найденных химиками полуэмпирическим путем; подвести под эти правила более глубокое теоретическое основание; установить их пределы и по возможности построить также количественную теорию.

Характерное взаимодействие так называемых химических сил, которые так резко отличаются от других известных нам сил, их пробуждение после предшествующего „активирования“, их внезапное затухание после „насыщения“ имеющихся „валентностей“, как это описывают химики, не давая объяснений,— все это вызывает вначале сомнения даже в том, достаточны ли вообще те принципы описания природы, которые применялись до сих пор при исследовании атомов, не

---

<sup>1</sup> Из сборника „Quantentheorie und Chemie“ Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1929, стр. 59.

проявляются ли в химических действиях совершенно новые силы природы, которые никакими математическими ухищрениями не удастся вывести из известных нам допущений.

Мы увидим, что формальное (валентно-химическое) содержание системы правил, данных химией, основано главным образом на двух новых принципах, которые относятся к области квантовой механики и играли в последнее время выдающуюся роль уже при качественном объяснении строения отдельных атомов периодической системы: принцип Паули и явление так называемого вращения электрона. Но эти чисто формальные категории позволили фактически раскрыть энергетическое содержание основных способов взаимодействия только благодаря новому явлению, которое свойственно квантовой механике и не имеет аналогии в классической теории.

## § 2. Проблема химического взаимодействия в теории Бора.

Для части химических соединений, так называемых гетерополярных связей, было дано некоторое объяснение уже в связи с моделью атома Бора в теории Косселя и Льюиса<sup>1</sup>, согласно которой электростатические силы определяют природу соединения. Но попытки<sup>2</sup> точнее и подробнее изучить взаимодействия атомов на основании теории Бора натолкнулись на серьезные затруднения, так как эта проблема оказалась неопределенной в смысле „классической“ квантовой теории.

Если задать боровские орбиты обоих взаимодействующих между собою атомов или ионов, то остается еще совершенно неизвестным, каковы отношения между фазами электронов различных атомов на их орбитах. Но, смотря по случайным положениям электронов на орбитах (фазах), притяжение или отталкивание могут непрерывно переходить друг в друга, в особенности для нейтральных атомов. Для

<sup>1</sup> W. Kossel, *Ann. d. Phys.* 49, 229, 1916; G. N. Lewis, *Journ. Am. Chem. Soc.* 38, 762, 1916.

<sup>2</sup> В особенности M. Born und A. Landé, *Berl. Ber.* 1048, 1918; *Verh. d. D. Phys. Ges.* 20, 210, 1918.

ионов также получается чрезвычайная неопределенность во взаимодействии, которая совершенно несравнима с ясными соотношениями, устанавливаемыми химией для реакций между атомами. Еще в то время полагали, что можно притти к цели при помощи обобщения теории Бора, и такая попытка была сделана<sup>1</sup>. Однако это не привело к удовлетворительным результатам.

Я хотел бы также напомнить о том, что теория Коселя в основных положениях давала скорее постановку проблемы, чем ответ, так как в ней постулировалось известное „предпочтение“ атомов к образованию так называемых законченных электронных оболочек, причем это предпочтение не могло быть удовлетворительно объяснено на основании теории Бора. Во всяком случае, при допущении этого постулата определялись те силы, которые связывают гетерополярные соединения, и таким образом давалось широкое обобщение тем взаимоотношениям, которые имеют место при соединении ионов. Но для значительного числа так называемых гомеополярных соединений этот способ объяснения оказался неприменимым.

Попытки электростатически объяснить силы между нейтральными атомами оказались неудачными именно потому, что „нейтральные“ атомы (в противоположность ионам) действительно нейтральны, что они не представляют собою твердых силовых центров, как этого требует химия. Если же принять во внимание то обстоятельство, что атомы взаимно поляризуются, и появляются статистические предпочтения определенных соотношений фаз в смысле некоторого „направляющего“ действия, то в этом случае можно говорить только о слабых силах между нейтральными атомами. Эти силы пытались сопоставить с силами Ван-дер-Ваальса. Но такая совокупность сил не имеет никакого сходства с теми силами, которые уже установлены в химии эмпирическим путем. Повидимому оставалось еще неизвестным само основное явление.

---

<sup>1</sup> M. Born u. W. Heisenberg, Z. f. Physik, 14, 44, 1923. L. Nordheim, Z. f. Physik 19, 69, 1923.

### § 3. ЗАМЕЧАНИЯ О СОДЕРЖАНИИ ПОЛОЖЕНИЙ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ<sup>1</sup>.

Одна из замечательнейших и богатых выводами особенностей квантовой механики заключается в том, что ее положения принципиально беднее содержанием, чем положения классической механики, и что законы ее представляют собою необходимые логические связи между этими положениями с ограниченным содержанием. Вследствие этого те проблемы, которые были еще недостаточно детерминированы в классической механике, сделались определенными проблемами только с точки зрения новой механики.

В квантовой механике понятие о фазе в данном состоянии<sup>2</sup> совершенно упраздняется. Квантовая механика уклоняется от указания отдельной фазы, она рассматривает одновременно всевозможные фазы и лишь статистически описывает их частоту при помощи некоторой непрерывной величины, так называемого пространственного заряда Шрёдингера. Чтобы составить себе наглядное, хотя и грубое представление, о распределении этого заряда, можно вообразить, что все те орбиты, которые можно получить в классической механике, варьируя фазы при постоянстве квантовых чисел, существуют теперь одновременно. Разница заключается только в том, что состояние и динамика этого „электрического облака“ получаются не расширением области классических движений, а непосредственно описываются,—как и во всякой динамике непрерывной среды,—при помощи дифференциального уравнения с частными производными,—волнового уравнения Шрёдингера. Соответственно этому, „клубок“ классических орбит обращается в равномерно распределенное облако. Главная часть его локализована в области классического

<sup>1</sup> В этом и следующем параграфах я намеренно даю лишь очень неполный эвристический обзор современных очень плодотворных воззрений на содержание положений квантовой механики. Подробнее об этом можно найти в работах: P. A. M. Dirac, Proc. R. y. Soc. 113, 21, 1927; W. Heisenberg, Z. f. Physik, 43, 172, 1927; H. Weil, Z. f. Physik, 46, 1, 1927.

<sup>2</sup> Т. е. в состоянии, заданном квантовыми числами.

движения, но остальная часть простирается без резких границ, постепенно разрежаясь, до бесконечности. Например для атома водорода в нормальном состоянии плотность этого облака убывает пропорционально  $e^{-\frac{2}{a_0}|r|}$  ( $a_0$  — радиус боровской орбиты).

Суть дела заключается в том, что установление квантовых чисел дает с точки зрения квантовой механики вполне определенный ответ на все вопросы о стационарном состоянии атома, а определение дальнейшего ряда постоянных интегрирования, каковы фазы в классической теории, оказывается излишним. Соответственным образом исследование взаимодействия между двумя квантовыми системами могло бы стать вполне определенной задачей. Но, вследствие абсолютного тождества электронов в квантовой механике, выступает новое явление, которое опять вносит многозначность в способ взаимодействия между атомами. Однако эта многозначность снова ограничивается своеобразным способом, если ввести положения принципа Паули. Эти обстоятельства мы рассмотрим подробнее на примере взаимодействия между двумя водородными атомами, который послужил исходным пунктом для данного рассуждения.

#### § 4. Взаимодействие между двумя атомами водорода<sup>1</sup>.

Положим, что даны два атома водорода в основном состоянии. Каждый описан соответствующей колебательной функцией Шрёдингера  $\psi$  или  $\varphi$ . Положим, что ядро первого атома находится в начале координат, а положение электрона определяется вектором  $r_1$ . Для этого атома имеем:

$$\psi(r_1) = e^{-\frac{|r_1|}{a_0}} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_0 t} \quad (1a)$$

( $E_0$  = энергии основного состояния водорода). Для второго атома, положение ядра которого определяется вектором  $\mathfrak{R}$ ,

<sup>1</sup> W. Heitler und F. London, Z. f. Physik, 44, 455, 1927. Вычисления дополнил Y. Sugiura, Z. f. Physik, 45, 484, 1927.

а положение электрона — вектором  $r_2$ , колебательная функция равна:

$$\psi(r_2) = e^{-\frac{|r-r_2|}{a_0}} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_0 t} . \quad (1b)$$

Пространственные функции  $|\psi|^2$  и  $|\varphi|^2$  определяют в каждом месте пространства плотность упомянутого пространственного заряда. Они описывают пространственное распределение квадрата амплитуды стационарного колебательного состояния с частотой  $\frac{E_0}{h}$ , которое сопровождает каждый атом, согласно представлениям де-Бройля и Шрёдингера. Частота этого процесса зависит, таким образом, от энергии соответствующего стационарного состояния.

Будем теперь рассматривать оба атома, как одну систему, не принимая пока во внимание динамическое взаимодействие<sup>1</sup>. Из теории линейных дифференциальных уравнений с частными производными следует, что в качестве общего колебания всей системы должны рассматривать произведение обоих колебаний (1a, 1b), причем частоты (а вместе с тем энергии) аддитивно складываются.

Так как имеются две возможности распределить электроны 1 и 2 по обоим ядрам, то существуют и два колебания, которые вследствие полного тождества электронов имеют одинаковую частоту  $\frac{1}{h} (E_0 + E_0)$  и одинаковую энергию ( $2E_0$ ), именно:

$$\psi(r_1) \cdot \varphi(r_2)$$

$$\psi(r_2) \cdot \varphi(r_1).$$

Если же принять во внимание связь обеих систем, то появится „резонансное смещение“ двух колебаний с первоначальной одинаковой частотой. Эти колебания уже не стационарны: если сперва возбуждается одно из них, то оно постепенно переходит в другое. Образуются резонансные биения (подобно тому, как в связанных системах обыкновенной механики), которые можно представить, как наложе-

<sup>1</sup> Т. е. бесконечно удаленные атомы.

ние двух стационарных основных колебаний с несколько различной частотой.

Вычисление дает для этих основных колебаний два результирующих колебания, одно симметричное, а другое антисимметричное<sup>1</sup> по отношению к электронам. Частоты этих колебаний (и вместе с ним энергии) различны вследствие резонансного смещения.

$$\{\psi(r_1) \varphi(r_2) + \psi(r_2) \varphi(r_1)\} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_s t} \quad (2a)$$

$$\{\psi(r_1) \varphi(r_2) - \psi(r_2) \varphi(r_1)\} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_a t} \quad (2b)$$

$\frac{1}{h} E_s$  и  $\frac{1}{h} E_a$  дают смещение частот. Оно зависит, конечно, от силы связи между обоими атомами, т. е. от расстояния между ядрами  $R = |\mathfrak{R}|$ . При  $R \rightarrow \infty$   $E_s$  и  $E_a$  обращаются в нуль. Наложение этих основных колебаний (2a) и (2b) дает первоначальные нестационарные колебания, попеременно переходящие друг в друга, с частотой

$$\frac{E_a - E_s}{h}.$$

С точки зрения так называемого статистического объяснения положений квантовой механики, такое высказывание „как — так“ об одновременном существовании налагающихся друг на друга основных колебаний с различной частотой нужно истолковывать как статистическое „или — или“. Высказывание „как — так“ относится к виртуальной совокупности одинаковых систем, а статистическая альтернатива „или — или“ относится к данному единичному случаю<sup>2</sup>.

С этой точки зрения каждое из основных колебаний имеет самостоятельное значение. Каждое, взятое само по себе, описывает одно из стационарных состояний системы,

<sup>1</sup> Антисимметричной называется функция, которая изменяет знак при перестановке переменных.

<sup>2</sup> Аналогичным образом выражение „пространственный заряд“ вовсе не обозначает, что электрон находится одновременно в различных местах, но что он может оказаться в одном или в другом месте с вероятностью, которая пропорциональна плотности „облака“.

образованных из обоих атомов. Появление такого состояния устанавливается лишь статистически.

Результат вычислений, которые произведены пока только в первом приближении и претендуют поэтому только на приблизительную точность, изображен на рис. 1. Энергия  $E_s$  и  $E_a$  обоих основных колебаний нанесена на чертеже как функция расстояния между ядрами  $R$ . Как видно из чертежа,

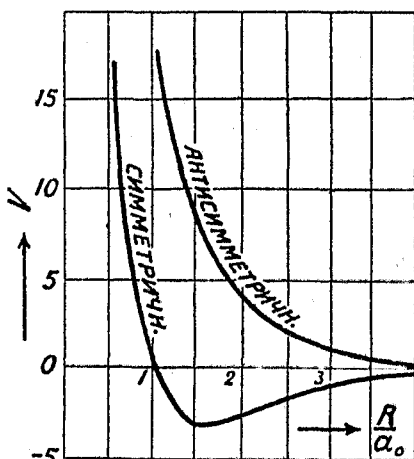


Рис. 1. Взаимодействие двух нейтральных атомов водорода.

однородных атома в нормальном состоянии могут реагировать друг на друга двойным образом. Лишь один из этих способов воздействия можно рассматривать как химическую связь  $H_2$ .

### § 5. Принцип Паули и вращение электрона.

Этот результат как будто бы находится в противоречии с нашим утверждением в § 3, что все вопросы получают в квантовой механике однозначный ответ, если состояния атомов заданы квантовыми числами. Действительно, смысл этого утверждения должен быть объяснен точнее: при современной формулировке квантовой механики сперва получается замеченная нами многозначность. Эта многозначность основана, как мы видели, на абсолютном тождестве электронов, вследствие чего вводится еще одно состояние, которое

энергия симметричного колебания обладает ясно выраженным минимумом. Величина (3,2 вольта) и положение его ( $R = 0,80 \text{ \AA}$ ) находятся в очень удовлетворительном согласии с измеренной энергией диссоциации  $H_2$  (4,3 вольта) и расстоянием между ядрами молекулы ( $R = 0,76 \text{ \AA}$ ). Колебание, которое антисимметрично по отношению к электронам, дает всегда отталкивание. Таким образом, мы получаем замечательный результат, что два



отличается от первоначального лишь распределением электронов 1 и 2 по обоим ядрам. Если бы имелось более двух электронов, то многозначность, как мы увидим ниже, сделалась бы еще более сложной.

Так называемый принцип Паули<sup>1</sup> важен в том отношении, что он в дальнейшем снова уничтожает эту многозначность, исключая существование всех тех состояний, в которых колебательная функция Шрёдингера зависит одинаковым образом от нескольких совершенно одинаковых частиц, т. е. симметрична относительно их координат. На этом основании она сводит, как легко показать, совокупности всех возможных колебаний к единственному, именно к тому, которое антисимметрично относительно всех одинаковых частиц. Это последующее запрещение первоначальных допущенных излишних возможностей представляется несомненно недостатком современной формулировки квантовой механики. Не могу умолчать о том, что уже существует такая формулировка теории<sup>2</sup>, в которой нет этого принципиального эстетического недостатка. Но мне казалось нецелесообразным пользоваться здесь этим очень абстрактным и повидимому еще предварительным методом. Во всяком случае принцип Паули представляет собою положение, правильность которого основана на всей совокупности опыта о строении атомов в периодической системе, и которое можно считать в виду его качественного характера одним из наилучше обоснованных в атомной физике.

утверждение § 3 об однозначности определений квантовой механики становится верным только при применении принципа Паули. Если бы этого оказалось достаточным для описания при помощи квантовой механики, то принцип Паули допустил бы в рассматриваемом нами случае двух водородных атомов только антисимметричное колебание, т. е. именно то колебание, которое дает отталкивание, и не было бы никакой связи, образующей молекулу  $H_2$ . Возможность гомеоплярной химии основана, как мы покажем, по существу на том обстоятельстве, что электроны могут отличаться друг

<sup>1</sup> Pauli, Z. f. Physik, 31, 765, 1925.

<sup>2</sup> P. Jordan und E. Wigner, Z. f. Physik, 47, 681, 1928.

от друга еще одним свойством, которое мы до сих пор совершенно игнорировали, а именно расположением осей вращения их собственного вращательного движения<sup>1</sup>. Существует два различных сорта электронов, которые отличаются расположением векторов вращения (параллельно или антипараллельно выбранному магнитному направлению). А так как принцип Паули относится только к абсолютно одинаковым частицам, то он не вносит никакого ограничения в том случае, когда векторы вращения противоположно направлены.

Поэтому для наших двух водородных атомов допустимо такое симметричное колебание, которое приводит к гомеоплярной связи. Нужно только предположить, что оси вращения обоих электронов антипараллельны. Таким образом существуют рядом обе возможности взаимодействия, которые изображены на рис. 1, — в зависимости от относительного расположения вращающихся электронов. Если задана относительная ориентация векторов вращения, то характер взаимодействия определен однозначно.

При числе частиц большем двух, принцип Паули приводит к своеобразным ограничениям. Так как, согласно гипотезе Гаудсмита и Уленбека, вращение может иметь только два различных значения, то только два электрона могут отличаться друг от друга по вращению. Поэтому можно формулировать принцип Паули следующим образом. Если принять во внимание вращение электронов, то колебательная функция может иметь аргументы симметричные только попарно; те пары электронов, от которых колебательная функция зависит симметрично, имеют антипараллельное вращение.

---

<sup>1</sup> Гипотеза „вращения электронов“ и связанных с ними аномальных магнитных свойств была высказана впервые в работах S. Goudsmit и G. E. Uhlenbeck, *Naturwiss.*, 13, 953, 1925; *Nature*, 107, 264, 1926 и применена с большим успехом, сперва в полуклассической форме к описанию спектров атомов. Связь этой гипотезы с положением квантовой механики дана позднее: W. Pauli, *Z. f. Physik*, 43, 601, 1927; C. G. Darwin, *Proc. Roy. Soc.*, 116, 227, 1927; P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 117, 610, 1928.

Эта формулировка по существу равнозначна с первоначально сообщенной. Было бы более систематично принять во внимание вращение электрона в самом начале решения задачи, тогда можно было бы воспользоваться первоначальной простой формулировкой принципа Паули. Но мне кажется более целесообразным не отягощать рассматриваемую проблему вопросами тонкой структуры, которые связаны с вращением электрона, так как они не имеют существенного значения для энергетических соотношений при химических взаимодействиях. Поэтому я принимаю в расчет явление вращения электрона лишь при последней формулировке принципа Паули.

#### § 6. МЕХАНИЗМ НАСЫЩЕНИЯ И АКТИВИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИЛ ВАЛЕНТНОСТИ.

Убедившись в том, что квантовая механика дает возможность объяснить процесс связывания двух водородных атомов, можно задать вопрос о том, почему же не существует молекулы  $H_3$ . Вспомним, что, согласно принципу Паули, в описание одного состояния может входить не более двух электронов, эквивалентным (симметричным) образом. Отсюда следует, что при появлении третьего водородного атома нужно исключить такое состояние, в котором все три электрона эквивалентны. Стало быть третий атом может присоединиться лишь в том случае, если электроны первых двух атомов не входят симметрично в процесс колебания, т. е. если первые два атома не соединяются, а отталкиваются.

Из этого рассуждения легко понять, что принцип Паули оказывается в состоянии объяснить факт насыщения валентностей, который получил такое отчетливое выражение в языке химических символов. Естественно допустить, что во всех случаях, когда два электрона различных атомов соединяются в симметричном Шрёдингеровском колебании, возникает связь. Это допущение может быть формулировано более точно (§ 7, 8) и получает значительное подтверждение на опыте (§ 9).

Прежде чем перейти к общему рассмотрению возможных реакций, которые получаются для любых атомов из кванто-

вой механики, принципа Паули и вращения электрона и к химическому истолкованию этих возможностей, я хотел бы наглядно показать на нескольких диаграммах, как действует механизм насыщения химических сил валентности на основании выводов квантовой механики. Для этого я возьму уже упомянутый случай трех водородных атомов ( $A$ ,  $B$ ,  $C$ ). Положим, что два из них ( $A$  и  $B$ ) закреплены в положении равновесия молекулы, и нанесем энергию, как функцию положения третьего атома. Это положение мы определим при

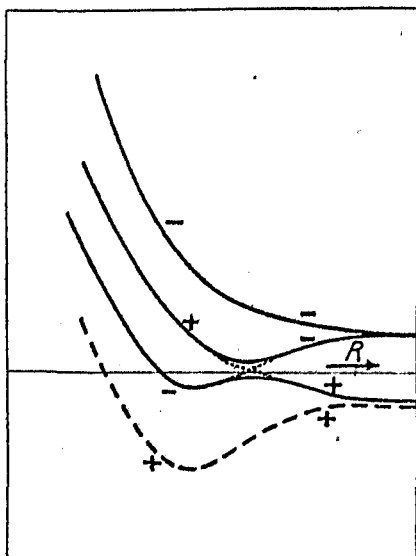


Рис. 2. Взаимодействие двух атомов с третьим (молекула не активирована).

помощи расстояния  $R$  между атомом  $C$  и центром тяжести атомов  $A$  и  $B$ . Хотя энергетические соотношения зависят в значительной степени от направления, но для качественного характера кривых это не существенно.

Из чертежа видно следующее: если  $A$  и  $B$  отталкиваются, то  $C$  может также отталкиваться (верхняя кривая; в этом случае колебательная функция антисимметрична относительно всех частиц) или же притягиваться (вторая кривая сверху; колебательный процесс симметричен относительно двух частиц). К какому из атомов,  $A$  и  $B$ , притягивается третий атом, на чертеже не видно, это дело случая.

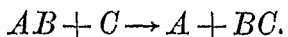
Если же атомы  $A$  и  $B$  входят в молекулярную связь, то  $C$  отталкивается (третья кривая сверху; колебательный про-

На кривых рис. 2 знак  $+$  показывает, что оба закрепленных атома  $A$  и  $B$  связаны друг с другом ( $E_{\text{сум}}$  на рис. 1), знак  $-$  показывает, что они отталкиваются ( $E_{\text{антисум}}$  на рис. 1). Асимптотическое значение этих кривых при большом отстоянии от третьего атома непосредственно дает взаим-

ную энергию двух первых атомов.

цесс симметричен относительно двух частиц). Нижняя кривая, начерченная пунктиром на рис. 2, по которой атом  $C$  притягивается к молекуле  $AB$ , относится к тому случаю, когда колебание симметрично для всех трех электронов. Принцип Паули исключает этот случай, который энергетически соответствовал бы допущению об образовании молекулы  $H_3$ , и таким образом делает очевидным насыщение однозначного водорода.

Физически важен тот случай, когда атомы  $A$ ,  $B$  и  $C$  неодинаковы. Тогда получаются кривые, подобные изображенным на рис. 2. Но если явление резонанса, которое обуславливает связь молекулы  $AB$ , меньше, чем при образовании  $BC$ , то взаимоотношение между кривыми потенциала другое, и существует возможное замещение по схеме:



Реакции, возможные в этом случае, изображены на рис. 3. Знаки  $+$  и  $-$  имеют то же значение, что и на рис. 2. Пунктирная кривая также исключается на основании принципа Паули. Главный интерес представляет для нас третья кривая сверху, которая изображает энергетические взаимоотношения для единственной возможной реакции между молекулой  $AB$  и атомом  $C$ . Для больших расстояний получается, как и раньше, отталкивание  $C$ , но при приближении к  $A$  или  $B$  достигается граница, за которой начинается уже притяжение. Как только достигнута область притяжения, связь атомов  $A$  и  $B$  распадается, и тот атом, который дальше от  $C$ , отталкивается и совершенно отделяется (для упрощения чертежа мы допускаем, что такое внешнее воздействие не удерживает этого атома).

Условие, при котором становится возможным случай, изображенный на рис. 3, состоит, как упомянуто, в том, что

явление резонанса  $AB <$  явления резонанса  $BC$ .

Этот случай всегда относится к реакции в одном из двух направлений. Чтобы вызвать реакцию в противоположном направлении, нужно раздвинуть атомы в молекуле. Таким образом можно уменьшить резонансное взаимодействие ато-

мов в молекуле на любую величину. Однако нет возможности непосредственно раздвинуть атомы в молекуле, но можно, возбуждив колебание ядер, увеличить среднее расстояние между ядрами и таким образом сделать молекулу способной вступить в реакцию с атомом.

Мы имеем перед собой, очевидно, один из тех механизмов, которые играют такую большую роль в кинетике реакций и получили в ней название активирования<sup>1</sup>.

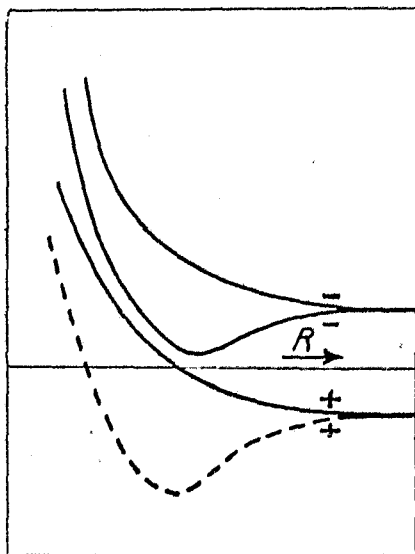


Рис. 3. Взаимодействие двух атомов с третьим (молекула активирована).

Чтобы статистически объяснить ход газовых реакций, Аррениус ввел гипотезу, что в реакцию может вступать лишь очень малая, но быстро возрастающая с температурой доля всех газовых молекул, причем эта реагирующая доля „активных“ молекул отличается от остальных молекул большим запасом энергии. Как мы видели (к этому допущению приводят такие экспериментальные данные), этот загадочный до последнего времени процесс активирования состоит главным обра-

зом в повышении колебательной энергии. Реакция может наступить лишь после того, как осуществлены эти предварительные условия и при благоприятствующих столкновениях: энергия поступательного движения достаточна для того, чтобы перейти порог притяжения.

Исследование может быть произведено еще точнее, но это завело бы нас слишком далеко. Я хотел здесь только пока-

<sup>1</sup> S. Arrhenius, ZS. f. phys. Chem., 4, 226, 1888. Подробнее о вопросах, связанных с проблемой активирования, см. книгу: C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Leipzig, 1928.

зать без подробного доказательства, как глубоко и своеобразно объясняются в квантовой механике процессы насыщения и активирования.

§ 7. РЕАКЦИИ МЕЖДУ ДВУМЯ ЛЮБЫМИ АТОМАМИ  
С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.

При помощи математических методов, которые я здесь не излагаю, можно получить исчерпывающий обзор<sup>1</sup> всех возможных реакций между двумя любыми атомами и характерных свойств симметрии Шрёдингеровских колебаний, а также принципиально получить в первом приближении (т. е. привести к квадратурам) энергетические взаимоотношения<sup>2</sup>. Эти соображения, основанные главным образом на теории групп, содержат в себе самую существенную часть проблематики и методически наиболее интересную сторону всего круга вопросов и приводят учение о химической валентности в непосредственную связь с одним из наиболее глубоких и изящных достижений математики, с теорией необратимых представлений группы пермутаций<sup>3</sup>. Здесь я ограничусь лишь изложением результатов без доказательства.

Каждый из двух атомов состоит, согласно принципу Паули, из некоторого числа пар эквивалентных электронов и из некоторого числа пар неэквивалентных электронов. При сближении двух атомов появляются, как мы видели на примере  $H_2$ , новые основные колебания с новой симметрией, энергия которых неодинакова вследствие „резонансного смещения“. Но согласно принципу Паули, нужно снова исключить все те колебания, которые зависят одинаковым образом от более чем двух электронов.

Различные математически выведенные виды реакций между обоими атомами можно исчерпывающе описать на основании свойств симметрии колебательного процесса, следующим об-

<sup>1</sup> F. London, Z. f. Physik, 46, 455, 1928.

<sup>2</sup> F. London, Z. f. Physik, 50, 24, 1928. Для частного случая и при некоторых упрощающих допущениях задача была решена еще раньше: W. Heitler, Z. f. Physik, 47, 835, 1928.

<sup>3</sup> См. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. Hirzel, Leipzig, 1928.

разом. Наряду с состоянием, колебательная функция которого имеет столько же видов симметрии, как и отдельные атомы, вместе взятые, возможны все те и только те колебательные состояния, которые симметричны относительно пар электронов, принадлежавших первоначально различным атомам и не связанных первоначально эквивалентным образом. Перечисление таких состояний полностью дает совокупность всех возможных реакций.

Пара электронов, которая уже эквивалентно связана, никогда не может дать новой симметрии относительно других атомов. Для атомов, которые состоят только из таких пар эквивалентных электронов (как, например, инертные газы), существует только одна возможность реакции с любым другим атомом, при которой число симметричных пар не возрастает. Для гелия этот способ взаимодействия приближенно подсчитан<sup>1</sup>. При этом оказалось, что те силы, которые атомы гелия оказывают друг на друга в нормальном состоянии, не приводят к молекулярной связи, но проявляются самое большее в виде „сил Ван дер-Ваальса“. Так как при этом не действуют регулирующие механизмы насыщения, то эти силы могут привести при очень низких температурах только к хаотическому скоплению всех атомов в случайных количественных соотношениях, т. е. к ожигению.

#### § 8. ХИМИЧЕСКОЕ ИСТОЛКОВАНИЕ РАЗНОВИДНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ, ОСНОВАННЫХ НА КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ.

Рассмотренные выше обстоятельства приводят к заключению, что существует взаимоотношение между чрезвычайно характерными возможностями симметрии, господствующими в междуатомных реакциях, выведенных из квантовой механики, с одной стороны, и эмпирически полученными возможностями химической связи, которые определяются формализмом учения о валентности, с другой стороны. Отсюда получается следующее истолкование. Если при сближении первоначально

<sup>1</sup> L. Pauling, Chem. Rev., 5, 173, 1928.



разобщенных атомных систем число симметрично связанных пар электронов возрастает на одну, то это обозначает возникновение и насыщение гомеоплярной валентности.

Электрон, который может войти в такую симметричную связь, называется „валентным электроном“. Ему соответствует „свободная гомеоплярная валентность“. Валентными электронами могут быть только те электроны, которые еще не вступили в такую симметричную связь.

Следовательно, „число валентностей“ атома определяется числом тех электронов, которые еще не связаны в эквивалентные пары во внутренних частях атома. Свободная валентность, которая насыщена соответствующей свободной валентностью другого атома, не может входить в другие процессы соединения, как мы видим в § 6. Она может образовывать новую связь только в том случае, если разрушит первоначальную.

Можно подробно показать, что предложенная нами квантовая интерпретация понятия о валентности эквивалентна своему химическому прообразу во всех деталях, т. е. что она действительно удовлетворяет одинаковому формализму правил о соединениях. Конечно, такое истолкование не претендует на подробное объяснение энергетических взаимоотношений в различных видах связей. Действительно, после того, как ясно показано, какие квантовые образования скрываются за химическим понятием о гомеоплярной связи, и на чем основана эвристическая применимость этого понятия в химии, задача квантовой теории связи будет заключаться не в том, чтобы оправдать весь формализм учения о валентности. Напротив, от нее теперь потребуются установить энергетические или другие динамические причины, отчего во многих случаях молекулярная связь не соответствует этой схеме, и определить пределы приложимости этой, схемы.

Мне представляется нужным показать также, что наше определение приводит по существу к тем же числовым значениям валентности, которые получаются в химии для атомов периодической системы.

### § 9. Валентность и спектроскопические мультиплеты.

Те электроны, которые не принимают участия в валентности, будучи попарно эквивалентно связаны между собой, должны, согласно принципу Паули, обладать попарно антипараллельными осями вращения. Поэтому они не приносят никакой компоненты в результирующий момент количества движения вращающихся электронов.

Зато остальные электроны, т. е. валентные электроны, устанавливаются так, что все их векторы вращения параллельны<sup>1</sup>, причем результирующий момент для  $n$  электронов равен  $n \cdot \frac{h}{4\pi}$ . Так как имеется несколько возможных пространственных расположений для этого результирующего момента электронов, то каждое состояние распадается на ряд состояний, очень близких между собой<sup>2</sup>. При этом число таких состояний, так называемая „мультиплетность“  $M$  равна:

$$M = n + 1,$$

где  $n$  — число одинаково направленных вращающихся электронов. Мультиплетность какого-либо состояния в большинстве случаев точно известна из спектроскопических данных. Она непосредственно связана с числом свободных гомеоплярных валентностей системы следующим образом.

Валентность на единицу меньше числа линий в мультиплете соответствующего состояния атома или молекулы и равна результирующему вращательному моменту электрона, измеренному в единицах:  $\frac{h}{4\pi}$ . При насыщении валентности

<sup>1</sup> В очень сильных внешних магнитных полях эта связь векторов вращения может при известных обстоятельствах быть разрушенной. Тогда характеристика при помощи спектроскопических мультиплетов становится невозможной.

<sup>2</sup> Для атомов получается так называемая магнитная тонкая структура спектральных линий, для молекул — тонкая структура полосатых спектров, наблюдаемая Милликеном и Берджем.

вращательный момент каждой из соединяющихся систем уменьшается на единицу. Гомеоплярные валентности насыщены, если результирующая момента вращения электронов всей системы равна нулю, так что нет и тонкой структуры.

Из этой зависимости непосредственно получается закон о четности и нечетности валентностей в полном соответствии со спектроскопическим законом о чередовании четных и нечетных мультиплетов в различных группах периодической системы.

Если сделать вполне естественное допущение, что внутренние замкнутые электронные оболочки не размыкаются в химических процессах, то, например, для наружных семи электронов галоидов получаются следующие возможности в отношении симметрии: 1) 3 симметричные пары и 1 валентный электрон; 2) 2 симметричных пары и 3 валентных электрона; 3) 1 симметричная пара и 5 валентных электронов; 4) нет симметричных пар и 7 валентных электронов.

Для элементов в одной группе с кислородом получаются валентности: 0, 2, 4, 6. Но валентность 0 отпадает, так как основное состояние кислорода, теоретически и на основании опыта, есть триплет, что указывает на двухвалентность этого состояния, характеризующего химические процессы. На таком же основании для элементов группы азота можно ожидать валентностей 1, 3, 5, но валентность 1 исключается, так как основное состояние оказывается теоретически и экспериментально в системе квартетов и поэтому трехвалентно. Группа углерода оказывается двух- и четырехвалентной.

В частности для четырехвалентного углерода получается конфигурация, которая соответствует конфигурации неона, с той только разницей, что четыре состояния восьмерной оболочки не двойные, а простые. Предполагаемая конфигурация углерода имеет такое же пространственное строение, как и строение законченных оболочек благородных газов. Она обладает шаровой симметрией и противится образованию ионов и полярных связей. Но в гомеоплярных связях могут принимать участие все внешние электроны. Сходство между конфигурациями углерода и благородных газов проявляется, повидимому, также в том, что соседние атомы как

будто стремятся под влиянием ионизации к такому „состоянию благородного газа“, например  $(\text{NH}_n)^+ \text{Cl}^- \text{BN}$  и др.

Закон чередования чисел гомеополярной валентности (то же относится, повидимому, ко всякой определенно выраженной гомеополярной связи) простирается главным образом на те элементы, которые предшествуют образованию замкнутых восьмерных оболочек, и в которых валентную связь образуют только электроны с одинаковым главным квантовым числом. Это и суть главным образом те столбцы периодической системы, о которых мы выше упомянули. Понятно, что у промежуточных элементов, в которых еще продолжается образование внутренних оболочек, величина валентности выражена менее резко, так как не связанные электроны могут находиться не только во внешних, но и во внутренних слоях, и участвовать в валентности более или менее заметным образом.

Я позволю себе ограничиться здесь этими суммарными соображениями. Чтобы глубже проникнуть в соотношения валентностей атомов, нужно подробнее рассмотреть строение отдельных атомов. Связь между величиной валентности и спектроскопическими мультиплетами должна играть решающую роль в таком исследовании.

#### § 10. Граница между гомеополярной и ионной связью.

Тот вид связи, который мы рассматривали как резонанс с точки зрения квантовой механики и к которому мы применили употребительное название „гомеополярной“ связи, вовсе не исчерпывает всех случаев химической связи. Мы вовсе не намерены вытеснить прежние представления о связи из той области, где они были обоснованы. Напротив, возникает задача установить границу по отношению к другим видам связи, прежде всего по отношению к связи ионной, или гетерополярной, по Косселю.

Квантовая механика не только не противоречит модельным представлениям, которые предложил Коссель, но даже можно утверждать, что только с точки зрения новой теории

эти идеи были действительно выведены из принципов строения атома, между тем как теория Бора, на почве которой они, конечно, возникли, не давала для них полного обоснования. Лишь квантовая механика могла доказать, что ионы действительно обладают сферической симметрией<sup>1</sup>, что при малых расстояниях между ними возникают силы отталкивания<sup>2</sup>, которые уравнивают силы электростатического притяжения, как это постулируется по Борну и Ланде для сил в решетке твердого тела. Наконец квантовая механика оказалась в состоянии объяснить загадочную до сих пор „склонность“ к образованию замкнутых оболочек.

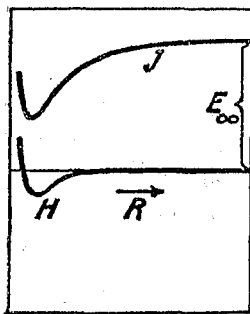


Рис. 4а.

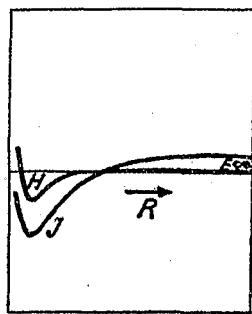


Рис. 4б.

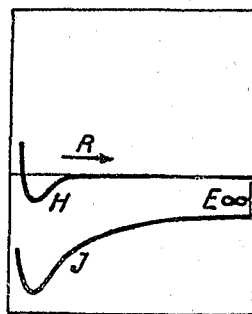


Рис. 4с.

Для того чтобы установить, какой из двух видов связи имеет место в данном частном случае, нужно прежде всего вычислить для обеих моделей величину взаимодействия как функцию расстояния, и сравнить их между собой. Для этого достаточно довольно грубого подсчета.

На предлагаемых кривых (рис. 4а, 4б, 4с) нанесены потенциалы гомеоплярной связи  $H$  и ионной связи  $J$ , вычисленные для различных случаев взаимодействия между нейтральными атомами или соответствующими ионами, начиная с бесконечно больших расстояний между ними. Характерно для хода кривых, что уже при небольших расстояниях между атомами, по сравнению с положением равновесия, гомеоплярный потенциал становится постоянным и равным

<sup>1</sup> A. Unsöld, Ann. d. Phys, 82, 355, 1927.

<sup>2</sup> A. Unsöld, Z. f. Physik, 43, 563, 1927.

нулю  $\left(e_{\infty} - \frac{2R}{a_0}\right)$ , а ионный потенциал изменяется, как  $E_{\infty} - \frac{2z^2 R}{R}$  (кулоновское взаимодействие), где  $z$  — степень ионизации,  $E_{\infty}$  — потенциал ионизации катиона минус электронное сродство аниона. Относительное положение обеих кривых зависит, стало быть, от величины энергии ионизации, сродства к электронам и степени ионизации.

Кривые на чертежах вычислены в предположении, что оба вида связи не оказывают влияния друг на друга. Это справедливо, конечно, в том случае, если обе кривые (исходя из бесконечности) не пересекаются или не подходят слишком близко друг к другу перед положением равновесия. Тогда характер связи зависит просто от того, какая из кривых лежит ниже. Так, например, в случае рис. 4а преобладает гомеоплярная связь, в случае рис. 4с преобладает полярная связь. В виду различного хода обеих кривых при приближении к асимптоте возможен и такой случай, что обе кривые пересекаются. Здесь требуется уже более подробное исследование. Последнее показало, что в том случае, когда точка пересечения находится в области, в которой гомеоплярный потенциал близок к нулю, кривые не оказывают влияния друг на друга. В этом случае также преобладает ионная связь, так как ионная кривая имеет меньший минимум потенциала.

Из рис. 4b видно, что ионная связь возможна даже в том случае, когда сродство к электрону недостаточно для ионизации катиона (т. е. сродство к электрону  $<$  потенциала ионизации и  $E > 0$ ). Раньше это было непонятно именно потому, что не был известен ход кривой гомеоплярного потенциала, который играет решающую роль. Обычно полярные связи действительно соответствуют случаю 4.

Для переходных случаев от рис. 4b к рис. 4с имеет место всегда ионная связь. Зато в промежуточной области между рис. 4а и 4 существует переход от гомеоплярной к ионной связи, который с точки зрения квантовой механики („или — или“) нужно понимать статистически следующим образом. Положим, что мы разъединили связь путем заранее намеченного адиабатического<sup>1</sup> процесса (например, вызвав колеба-

<sup>1</sup> Это значит: не вызывая электронных скачков.

ния ядер). Тогда получится либо пара ионов, либо пара атомов, причем вероятность каждого случая точно установлена на основании квантовой механики. Как мы видим, переходная область сравнительно незначительна, и отчетливо выделяются крайние случаи чистой гомеоплярной или чистой ионной связи.

Если приложить этот критерий, то мы получим, что галоидоводороды (в особенности HJ, HBr, а также HCl) нужно рассматривать как гомеоплярные соединения. Недавно Франк и Кун<sup>1</sup> высказали такое же допущение, исходя из других экспериментальных данных.

Зато гидриды щелочных металлов оказываются полярными соединениями, в которых водород играет роль аниона, подобно галоиду. Это согласуется и с другими свойствами алкалигидридов.

### § 11. „Черточка валентности“.

В заключение покажем при помощи наглядных чертежей (рис. 5 и рис. 6), каким образом структура плотности объемного заряда отражает процессы проявления гомеоплярной валентности.

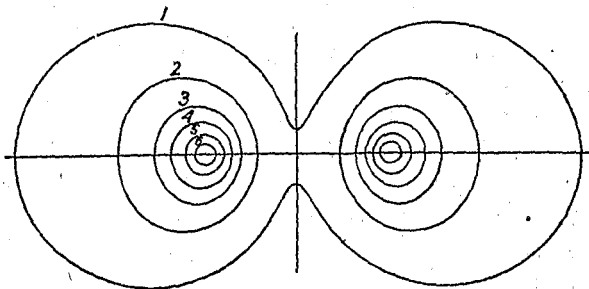


Рис. 5. Распределение плотности при упругом отражении.

Рис. 5 изображает случай двух атомов, которые не вступают в соединение. На плоскости, проходящей через оба ядра, начерчены кривые равной плотности одного из электронов при антисимметричном колебании двух водородных атомов (атомы невозмущенные, поляризации не существует).

<sup>1</sup> J. Frank und H. Kuhn, Z. f. Physik, 43, 169, 1927.

Числа обозначают соответствующие плотности в произвольных единицах. Второй электрон изображается таким же образом. Плотности заметно отодвигаются кнаружи, как если бы стремились возможно больше отделиться друг от друга. Если сблизить оба ядра, которые здесь находятся на таком же расстоянии, как в молекуле  $H_2$ , то перехват на кривых плоскости станет еще более резким. При дальнейшем сближении атомов плотность в том месте дойдет до нуля. Такая же фигура получится для двух взаимодействующих атомов гелия.

Рис. 6 изображает два атома  $H$ , которые находятся в состоянии гомеополярной связи. Здесь обе плотности как

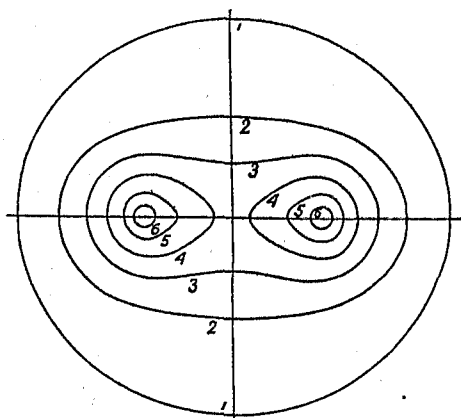


Рис. 6. Распределение плотности при гомеополярной связи.

будто приближаются друг к другу и стремятся слиться между собой. Я не придаю этим наглядным образам особенно глубокого значения, но при их помощи можно себе составить представление о том, как при посредстве такого связующего мостика —  $|\psi|^2$ -плотности — соединяются в сложных молекулах те атомы, которые взаимно насыщают свои валентности, между тем

как остальные атомы резко отделены друг от друга.

Нужно заметить, что эти фигуры верны лишь приблизительно. Они начерчены на основании невозмущенных функций атомов (1a) и (1b), налагающихся друг на друга согласно (2a) и (2b). В действительности атомы еще деформируются вследствие поляризации и других влияний. Это отражается как на распределении плотности, так и на энергии взаимодействия. Наши чертежи и вычисления энергии в § 4 нужно рассматривать как первый шаг на пути метода последовательных приближений.

Интересно отметить, что уже в этом первом приближении типические категории у валентности получают первич-



ное отчетливое выражение и дифференцируются как свойства симметрии невозмущенных атомов. Можно предвидеть, что при дальнейшем применении метода возмущений не появится нового разделения категорий, а лишь получится более точное численное приближение. Поэтому все возможности этого рода можно считать окончательно исчерпанными, и мы уже имеем в первом приближении полный качественный обзор всех имеющихся химических взаимоотношений атомов.

Явления физики агрегатных состояний получаются уже вслед за видами взаимодействия гомеопольярных сил валентности, в качестве возмущающих явлений высшего порядка (явления поляризации, силы Ван дер-Ваальса). Это обстоятельство делает понятным, почему химические соединения существуют вообще от независимо агрегатного состояния в виде твердых, жидких и газообразных тел и таким образом кажутся первичными по сравнению с видами физических состояний.

---