

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СИЛ МЕЖДУ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ*

Ф. Лондон, Берлин

Проблема описания игры сил между атомами и молекулами т. е. сведение их к нашим представлениям о строении материи и о законах природы, действующих на самых малых расстояниях, имеет некоторое сходство с проблемами небесной механики. Поучительно представить себе препятствия, мешающие созданию теории атомных и молекулярных сил при помощи такого сравнения с астрономией.

В небесной механике астроном для описания каждого из небесных тел нуждается в знании только одной постоянной, а именно массы, — в крайнем случае трех других — компонент момента инерции. Тот факт, что небесные тела обладают, вообще говоря, массами, сильно отличающимися друг от друга, с самого начала указывает астроному естественный способ разрешать свои проблемы по этапам, а именно, в виде последовательных, быстро сходящихся приближений. При этом подсчитывают возмущения в движении легких тел, вызываемые тяжелыми, пренебрегая более слабым действием первых на вторые — его принимают во внимание лишь на следующем этапе и т. д. В конце концов, если эти аппроксимации и не являются сходящимися даже для продолжительного времени — они целиком удовлетворяют астронома, так как он интересуется знанием орбит небесных тел лишь за сравнительно короткое время — несколько тысяч или десятков тысяч периодов обращения.

Ни одно из этих обстоятельств не может быть использовано физикой атома: для того чтобы понять до конца движение атомов, мы нуждаемся в гораздо большем, чем в простом знании лишь одной константы для каждого атома. Происходит это потому, что мы в особенности интересуемся атомными силами на очень малых расстояниях, а именно, на расстояниях порядка величины самих атомов. Ясно, что в этом случае малейшие детали атомной структуры могут стать определяющими. Точное

* Доклад на Международном электротехническом конгрессе в Париже в 1932 г.; перевод М. В. Волькенштейна.

описание строения атома является и теперь проблемой астрономического типа, но с тем серьезным отличием, что составные части атома — электроны, вносят равные константы притяжения, а именно равные заряды. Поэтому взаимные возмущения, вызываемые электронами, не могут быть рассчитаны последовательными приближениями так же естественно, как возмущения в движении планет. Но, с другой стороны, необходимо гораздо более точное знание строения атома, так как здесь мы уже не можем удовлетвориться знанием нескольких тысяч атомных лет, а должны знать атом в течение миллиардов и триллионов его периодов. Можно сказать, что если бы мы оставались на почве классической механики, надежда преодолеть эти трудности была бы потеряна навсегда.

Если оказалось возможным в последнее время добиться в этой области успехов, достойных упоминания, то это прежде всего произошло потому, что поняли, что в случае достаточно малых размеров нужно применять теорию, отличную от классической, т. е. квантовую механику. Если целиком отвлечься от того, что эта теория позволяет в необычайной степени углубить наше общее представление о природе, о принципах ее описания наблюдения, то ее значение для интересующей нас области прежде всего охарактеризуется тем, что ее содержание много ограниченнее содержания классической механики; в частности потому, что квантовая теория дает, главным образом, соотношения между статистическими данными. Квантовая механика во многих отношениях удобнее классической теории, так как ее описания содержат меньше деталей.

Итак, прежде всего, главная трудность, указанная выше, — получить описание различных систем атомов, пригодное для достаточно больших отрезков времени, была удивительным образом преодолена квантовой механикой. Она показала нам, что для характеристики нормальных состояний атомов, мы должны отказаться от определения траекторий различных составных частиц. Для этого теория дает статистику вероятностей, с которой согласуется каждая конфигурация системы. Такое описание атома может удовлетворить нас, так как, повторяем, для описания взаимодействий многих атомов этого вида необходима лишь статистика конфигураций, но не определенное знание траекторий. Мы избегаем, таким образом, трудностей детализированного знания для всего времени и можем непосредственно перейти к независимой от интересующего нас времени статистике системы. Факт абсолютного тождества электронов, делающий иллюзорным применение приближений, вроде аппроксимаций небесной механики, очень выгоден, с другой стороны, для определения статистического распределения, так как он лежит в основе характерных симметрических свойств функций распределения, которые просто, без численного расчета, определяются качественными соображениями о симметрии. Эти симметрические

свойства атомов дают нам, в то же время, общую простую характеристику свойств, имеющих существенное значение для игры сил.

Несмотря на эти большие упрощения и в квантовой механике приходится прибегать к некоторым приближенным методам, потому что положение вещей слишком сложно и не поддается точному вычислению. В равной мере к этому добавляется практическая выгода — исключить настолько, насколько это возможно, второстепенные моменты в конечном результате. Таким образом приближенные методы, по крайней мере, если они разумны, означают определенное понимание вещей, раз эти вещи доведены до определенной степени приближения. Следовательно, приближения являющиеся не только средством, но и методом выделения важнейших условий. Мы не могли бы правильно оценить значение теоретических результатов, если бы точно не знали, с какой концепцией они связаны.

А. Статика и динамика

Главное упрощение, данное теоретическим исследованием указанных вопросов, состояло, прежде всего, в выделении своего рода статике атомных сил, ставящей своей задачей нахождение энергии, содержащейся в атомах при определенных атомных расстояниях в зависимости от последних. Для двух атомов мы уже имеем большое число таких функций энергии (потенциальных кривых), в зависимости от условий, в которых находятся рассматриваемые атомы.

Такое статическое рассмотрение требует, как дополнения, динамики атомных сил, задача которой — найти как движутся атомы под действием сил. Это — подлинная теория химических реакций. Эта проблема, до последнего времени, рассматривалась значительно менее пристально, нежели первая. Обычно считают, что функции энергии, данные статической теорией могут быть использованы для движения атомов, как потенциалы в классической механике; в этом случае квантовую механику применяют к составным частям атома — электронам, а классическую механику — к атому в целом. Это оправдывается до некоторой степени тем, что для больших и тяжелых тел квантовая механика асимптотически приближается к классической. Однако размеры и массы атомов ни в коем случае не могут считаться достаточно большими; таким образом это применение классической механики должно рассматриваться лишь как первое приближение.

Изучение таких потенциальных кривых имеет тем не менее некоторую ценность для большинства химических процессов, хотя эти кривые не описывают движение подробно, в смысле классической механики, так как они определяют энергетические соотношения в реакции, являющиеся решающими для

ее конечного результата и, большей частью, для ее скорости (так называемые „адиабатические процессы“).

Этим реакциям должны быть противопоставлены другие „не адиабатические“, которые не могут быть определены одной потенциальной кривой.

В последнем случае нужно считаться с возможностью изменения внутреннего состояния реагирующих атомов во время процесса и их перехода, так сказать, с одной потенциальной кривой на другую. Ясно, что реакции этого класса не могут быть даже и приблизительно определены при помощи простого понятия потенциала и классической механики. Они играют важную роль в химии, прежде всего, как промежуточные звенья реакции, к которым подведена энергия в количестве, необходимом для течения процесса, для его активации.

Наконец, укажем на процессы мономолекулярного распада, которые часто обсуждались в последнее время. Здесь имеются две возможности, обе исходящие из концепции одного однозначного потенциала. Одну из них нужно признать абсолютно классической (Поланьи и Вигнер); она объясняет разложение молекулы интерференцией ее собственных колебаний, вызывающей сильные флуктуации энергии в различных степенях свободы. Разложение является результатом переноса достаточного количества энергии на одну единичную степень свободы. Другая модель была сначала предложена для радиоактивного распада (Гамов), а затем использована Борном и Франком для объяснения гетерогенного катализа. Она основана на том, что в квантовой механике потенциальные барьеры всегда могут быть перейдены, даже если энергия недостаточна для перехода барьера, в смысле классической механики. Время, потребное для перехода потенциального барьера, сравнительно велико. Газо-кинетические толчки слишком коротки для реакции, которая вследствие этого должна происходить между молекулами, адсорбированными поверхностью.

Мы не будем здесь говорить более подробно об этих концепциях. Они в настоящее время еще недостаточно разработаны, чтобы было возможно детально и определенно судить об их значении.

Статика атомных и молекулярных сил, за исключением нескольких особых случаев, действительно не может дать точного описания атома, которое дает квантовая механика и, соответственно, статистическая функция всех составляющих элементов. И, прежде всего, потому что она недостаточно известна во всех случаях. Но это не единственная причина и, наверно, она перестанет существовать в ближайшем будущем.

Главным препятствием, мешающим применению точных статических функций, является их большая сложность, делающая почти невозможным их приложение к большинству атомов.

Следовательно, перед нами встает проблема замены точного

статического описания атомов, содержащего много незначительных деталей, другим, в которое входило бы как можно меньше констант, но которое вполне определяло бы силы. Так, в небесной механике можно отказаться от детального изучения небесных тел и определять их движение при помощи четырех постоянных.

В. Силы на больших расстояниях (молекулярные силы)

Разсмотрим силы между двумя атомами, находящимися на большом расстоянии; легко разложить энергию их взаимодействия E в ряд по степеням величины, обратной расстоянию $\frac{1}{R}$:

$$E = \sum_k \frac{t_k}{R^k},$$

и определить энергию, таким образом, шаг за шагом. Как известно, мы уже поступали так в классической механике. Аналогичным образом коэффициенты t_k последовательно заключают в себе произведения „средних“ моментов распределения заряда, сначала полного заряда, если атомы электрически не нейтральны (ионы), затем дипольных, квадрупольных моментов и т. д. Моменты — это постоянные атомных систем, которые здесь используются для их определения (как масса и момент инерции в небесной механике), и которые в данном случае можно знать только для статистических функций. Оставим в стороне ионы, заряд которых задан просто, — их уже давно удавалось успешно описывать и квантовая механика определяла их, руководствуясь другой точкой зрения (в особенности силы отталкивания, см. ниже). Рассмотрим лучше нейтральные системы, — мы увидим, что вышеуказанное разложение в ряд дает нам очень мало, поскольку мы рассматриваем ряд, как выражение сил, а атомы считаем твердыми единицами.

Большая часть одноатомных газов, благородные газы, пары щелочных металлов, Hg и т. п. обладают совершенной сферической симметрией, как это с большой точностью показывает квантовая механика; т. е. статистика состояния всех составных частиц обладает совершенной сферической симметрией. Но это означает, что средние дипольные и квадрупольные моменты и все высшие моменты равны нулю.

Следовательно, была полезна большая степень приближения и оказалось, что в среднем все конфигурации электронов в атомах, обладающие сферической симметрией, образуются одинаково часто, но, тем не менее, эти дискретные частицы могут в каждое мгновение располагаться, не следуя сферической симметрии, а непрерывно образуя некоторый дипольный момент. В действительности он не избирает никакого направления в про-

странстве, но мы все же можем приписать ему некоторую амплитуду и период. Одноатомный газ, таким образом, не обладает средним дипольным моментом, но периодическим дипольным моментом, даже целым рядом таких моментов различных интенсивностей и частот. Средняя величина этих диполей — нуль, но среднее значение их квадратов не равно нулю.

Итак, атом должен характеризоваться своими периодическими моментами, дипольными, квадрупольными и т. д., с соответствующими частотами, не считая постоянных моментов. Дипольные периодические моменты хорошо нам известны, благодаря оптическим свойствам атома. Они проявляются в интенсивности испускаемого или поглощаемого излучения данной частоты и как „интенсивность осциллятора“ в значениях величины f в формуле дисперсии. Следовательно, мы можем определить их оптическими средствами и не нуждаемся в точном статистическом описании атома во всех его деталях. Во многих случаях можно обойтись вместо этих многочисленных дипольных моментов одной константой — поляризуемостью или, скорее, двумя константами, а именно еще и характеристической частотой, соответствующей этой поляризуемости.

Если рассматривать эти периодические диполи атома, то станет очевидным, что они вызывают в другом атоме периодические возмущения конфигурации, т. е. возмущения, среднюю величину которых рассматривать нельзя, а надо рассматривать среднее значение их квадратов. Существенно, что это возмущение конфигурации находится, так сказать, в фазе с возмущающим атомом, причем оно способствует уменьшению энергии всей системы, в том случае, когда атомы находятся в нормальном состоянии. Это означает, что при сближении двух атомов из бесконечности, освобождается энергия, что обычно рассматривают, как характеристику силы притяжения. И действительно, можно показать (Ванг, Лондон, Эйзенштат), что потенциал этих сил притяжения пропорционален 6-й степени $\frac{1}{R}$. Эта величина может быть определена, если известен ряд диполей атома, т. е. его формула дисперсии.

Можно, кроме того, с той же степенью приближения, с какой определена эта сила, показать, что она аддитивна, т. е. что она действует между двумя системами, независимо от того, находятся они под влиянием третьей или нет. Она не имеет, очевидно, ничего общего с химическими силами, которые исчерпываются валентностями с момента своего появления. Их скорее сравнивали с молекулярными силами и оказалось возможным теоретически обосновать простые представления, существовавшие со времен ван-дер-Ваальса об этих силах, в частности поправку давления ван-дер-Ваальса, теплоту испарения (правило Трутона) и теплоту адсорбции. Поскольку эти явления были

доступны расчету, получилось весьма удовлетворительное совпадение с измерениями.

Подобные соображения в равной мере распространяются на силы между многоатомными молекулами. Возможность существования постоянного дипольного момента играет здесь, естественно, большую роль. Он не имеет более, как это показано, такого же определенной значения для действия сил, какое считалось нужным ему придавать раньше, когда не принимались во внимание кратковременные возмущения внутренней структуры молекул. Для молекул, состоящих из двух и большего числа атомов, нужно различать три части взаимодействия, значительно отличающиеся от молекулярных сил.

1. Взаимодействие „постоянных“ моментов (ориентационный эффект Кэзома); оно зависит от температуры и при высоких температурах исчезает благодаря вращению молекулы.

2. Вышеупомянутое взаимодействие быстро периодически меняющихся диполей внутреннего электронного движения; оно практически независимо от температуры.

3. Взаимодействие постоянных и периодических моментов. Действие последних может быть определено статической поляризуемостью (индукционный эффект Дебая), так как постоянные моменты движутся сравнительно медленно. Оно также не зависит от температуры, но много ниже взаимодействий, указанных в 2°, даже для сильных диполей (H_2O или NH_3).

Заметим еще, что природа сил, указанных в 2° отнюдь не специфически квантовая. Классическая механика то же знала такие возмущения с малыми периодами и определяемые ими силы. Только два явления относятся здесь к области квантовой механики и, таким образом, она важна для целого. Во-первых то, что даже наиболее стабильное состояние атома не исключает быстрого движения его составных частей: так называемое нулевое движение; и, во-вторых, что в то время как обычно для подобных периодических возмущений можно ожидать, следуя некоторым возможным условиям (соотношение фаз), в равной мере притяжения и отталкивания, — возмущения движения при нуле всегда имеют своим следствием только притяжение. При помощи классической механики можно было заключить, что отталкивающие слои (couches) должны преобладать, так как они пробегают медленнее, чем конфигурации притяжения, энергетически более низкие.

Изложенный метод не в состоянии способствовать пониманию сил на малых расстояниях. Даже такое грубое явление, как непроницаемость атомов и молекул (поправка объема ван-дер-Ваальса, сжимаемость и т. д.) не может быть понято при помощи вышеуказанного метода разложения по степеням $\frac{1}{R}$. И, тем не менее, ясно, что на достаточно малых расстояниях два атома всегда должны отталкиваться, вследствие преобла-

дающего, в конце концов, влияния положительных зарядов ядра. Мы даже можем дать себе отчет, почему невозможно понять вступление в игру сил отталкивания при пользовании вышеуказанным методом приближения. Вероятность местоположения электронного облака, окружающего положительное ядро атома для больших расстояний R исчезает, следуя экспоненциальной функции этой величины; так же незащищенный положительный заряд ядра и потенциал сил отталкивания экспоненциально убывают для больших значений R . Но, как известно, невозможно разложить e^{-r} по степеням $\frac{1}{r}$ или $e^{-\frac{1}{s}}$ по степеням s , так как $e^{-\frac{1}{s}}$ имеет для $s=0$ особую точку.

С. СИЛЫ НА СРЕДНИХ РАССТОЯНИЯХ (СИЛЫ ВАЛЕНТНОСТИ)

Ясно, что этот способ подразделения на последовательные приближения не касается сил, развивающихся на периферии атома. Поэтому применяется другой метод, который, прежде всего, предполагает совершенно иное разложение на последовательные аппроксимации. В первом приближении вычисляется взаимодействие двух атомов, распределение зарядов которых (или, по крайней мере, распределение „валентных электронов“) целиком принимается в расчет и, следовательно, не идеализируется в виде диполей, квадруполь и других моментов. Но на этой степени приближения не принимается во внимание, что в действительности атомы, находящиеся на столь близких расстояниях, взаимно возбуждаются. Поправка на это возбуждение делается при последующем приближении, что естественно влечет за собой также поправку взаимодействия и тем самым поправку возмущения конфигурации атома, которая определяется лишь при третьем приближении и т. д.

1. Концепция твердых атомов. Если удовлетвориться первым приближением, то можно рассматривать атомы как жесткие структуры, как неизменные единицы так сказать, — почти так, как они изображались в античном представлении об атоме.

Можно ожидать, что главные свойства сил на малых расстояниях проявятся на этом первом этапе метода приближений. Силы отталкивания, во всяком случае, проявляются (Унсолд, Паулинг, Брюкк), кроме того, как доказано, проявляются химические силы (Гейтлер и Лондон), хотя, конечно, очень неотчетливо. Тем не менее, для больших расстояний мы найдем действительные силы только во втором приближении, лишь после того, что было сказано выше, так как эффекты первого порядка, основанные, главным образом, на проникании облаков электрических заря-

дов, убывают с увеличением R , по экспоненциальной кривой. Они имеют меньшее значение, чем силы молекулярного притяжения, убывающие пропорционально $\frac{1}{R^6}$, которые не могут еще проявиться в первом порядке, так как они основаны, как мы знаем, на взаимном возмущении атомов.

До сих пор точный расчет взаимодействия атомов мог быть проведен лишь для наиболее простых случаев ($H + H$, $He + H$, $He + He$, $Li + Li$, $Li + H$). Ясно, что он вообще весьма труден, так как статистические функции распределения для различных атомов необычайно сложны. Для таких расчетов важно найти величины сходных категорий, которые существенны для динамических условий, как дипольные моменты и т. д. для сил, действующих на больших расстояниях, и которые позволяют избежать сложных статистических функций.

Действительно, найдена атомная постоянная, очень характерная для междуатомных сил на малых расстояниях, а именно, результирующая импульсов собственного вращения электронов. Эта постоянная совершенно особым образом влияет на игру междуатомных сил. Принцип Паули гласит, что в каждой из ячеек, из которых построено состояние, может находиться только один электрон. Этот принцип фундаментальным образом определяет структуру оболочки атома, требуя, чтобы электроны группировались вокруг ядра по порядку, начиная с более глубоких состояний. Величина атома и его сжимаемость (Френкель, Котари и Махумдар) должны, качественно достоверно, а количественно лишь в общих чертах, определяться вместимостью ячейки, как это утверждает принцип Паули. Ячейки, из которых построено состояние, имеют не только пространственное протяжение, но и кроме того (наряду с протяжением в пространстве импульсов, которое здесь нас интересует меньше), — протяжение в четвертом измерении, представляемом четвертой степенью свободы — собственным импульсом вращения или „спином“ электрона. Это означает, что каждая ячейка занята двумя электронами с различными спинами, т. е. принцип Паули имеет ограничение.

Очевидно, большое различие между атомами, в которых электроны уже сгруппированы, таким образом, попарно и атомами, обладающими еще свободными местами для чужих электронов. В последнем случае для двух таких атомов имеется возможность объединить в общую ячейку те из их электронов, которые еще не спарены; в первом случае, наоборот, атомы в высокой степени изолированы.

В наиболее простых случаях, когда желали определить взаимодействие „твердых“ атомов, можно было точно рассчитать их поведение и роль, которую играет здесь принцип Паули — и показать, например, чем отличаются два атома водорода от двух атомов гелия. Таким образом в самом деле было устано-

влено, что два атома водорода в нормальном состоянии могут сильно сближаться с уменьшением энергии, если их электроны попадают в общую ячейку. Такое состояние безусловно имеет место также для атомов гелия и других элементов, но оно должно быть исключено по принципу Паули, так как заключало бы по меньшей мере три эквивалентных электрона. Для гелия допустимо лишь состояние, заключающее в себе значительную силу отталкивания, которая во втором приближении на больших расстояниях превращается в очень слабое ван-дер-ваальсово притяжение.

Все эти предположения заставили считать валентными электронами те из электронов атома, которые еще не насытили свои спины попарно, и интерпретировать случай попадания в общую ячейку двух электронов, происходящих из различных атомов как насыщение валентностей (Лондон). Таким образом действительно пришли к объяснению основных явлений химии точных валентностей, по крайней мере в общих чертах; к воспроизведению величин валентностей, к первоначальному понятию о происхождении энергии химического сродства, которая для водорода могла быть численно определена с достаточной точностью.

Если исходить из этого, пока лишь качественного определения возможностей выбора, предоставляемых принципом Паули, и перейти к рассмотрению энергетических условий, — в характеристике взаимодействия „твердых“ атомов, наряду с собственным импульсом вращения, появляется новая постоянная — энергия, которая освобождается, когда атомы целиком нейтрализуют импульсы вращения своих электронов. Эта энергия (ее не очень удачно назвали „обменным интегралом“), естественно зависит от расстояния между атомами и, действительно, убывает для больших расстояний по экспоненциальной кривой. Кроме того, она не зависит от природы атома. Она определяется интегральной функцией распределения двух атомов, и до сих пор ее вычислили лишь для самых простых случаев. Но иногда ее можно определить из полосатых спектров и, во всяком случае, рассматривать как функцию расстояния, так сказать, качественно известную и частично неопределенную.

Теперь надлежит заняться сложной молекулой — узнать, образуется ли энергия ее связи из различных связей элементарных составляющих молекулы и каким образом. Если пренебречь некоторыми частностями (незначительными), то эта проблема представится вполне определенной, но очень сложной, — недавно она была во всей общности разрешена Вейлем, Гитлером и Румером. Ранее она исследовалась во многих случаях элементарными способами, в частности в случаях, физически наиболее существенных.

Своей относительной сложностью эта проблема обязана тому, что общая энергия молекулы хотя и находится при помощи

приближений из энергий различных связей, но не является их аддитивной результирующей, как это бывает с большей частью известных нам элементарных функций. Эти различные составляющие элементы скорее подчиняются закону своеобразного алгебраического преобразования. Неудивительно, что нечто подобное должно следовать из квантовой механики, если она должна выяснить, что соответствует „валентностям“ химических сил. Механизм упомянутого преобразования может в самом деле объяснить относительную уединенность атома с насыщенными связями, по сравнению с другими атомами и молекулами. Этот механизм действительно показывает, что напряжения (efforts) между атомами внутри молекулы отличны от напряжений между атомами разных молекул. Он показывает, в частности, что для „активации“ простейшим образом связанных сил химической валентности должна быть затрачена вполне определенная работа, и дает оценку характера и величины „энергии активации“, необходимой для этого явления. Квантовая механика проводит, таким образом, знаменательное различие между силами валентности и аддитивными молекулярными силами, которые обсуждались выше.

Примечательно, что механизм насыщения и активации сил валентности мог уже быть определен теоретически при посредстве потенциалов и что принципиально, по меньшей мере, не необходимо представлять себе изоляцию связи как скачок кванта в электронной структуре взаимодействующих атомов. Несмотря на это, условия будут значительно сложнее во многих случаях.

2. Направленные и индуцированные валентности. Представление об атоме, как о неизменной конструкции и его исключительная характеристика при помощи тех компонент спина, которых не было до насыщения, оказываются очень полезными для отвлеченного выделения законов химической валентности, о которых, в сущности, и идет речь. Но, конечно, таким образом делается лишь первый шаг к теоретическому овладению (maîtrise) всем разнообразием химических явлений.

Современное развитие этих вопросов ведет к углублению их рассмотрения, главным образом, в двух направлениях: — детальное определение твердого атома другими характеристиками и, с другой стороны, к рассмотрению внутренних изменений в атоме, происходящих вследствие сильного воздействия связи.

Импульс вращения переносного движения электронов (momentum du translation) и полный импульс вращения, результирующий этот импульс переноса и импульс спина, входят в рассмотрение, прежде всего, для детализированного определения атома в качестве других его важных характеристик. В течение некоторого времени полагали, что должно рассматривать эти импульсы как обобщения понятия валентности. Но, повидимому, такая интерпретация мало отвечает настоящему

положению вещей. Эти валентности, так называемые L -валентности могут быть определены лишь для изолированных атомов,— для групп атомов, радикалов и т. д. эти величины теряют все свое значение. Поэтому нельзя говорить только о насыщении этих валентностей. В принципе не имело бы смысла далее расширять эмпирическое понятие валентности теперь, когда известно, что оно очевидно лишь при очень грубом, хотя и очень характерном упрощении реальных условий. При таком дальнейшем развитии ничего не осталось бы от понятия валентности, и бесполезно применять его. Если видеть в валентности сокращенное обозначение для химика, для которого еще долго не будет исчерпана ее практическая польза, то в задачу квантовой механики не входят поиски лучшей магической формулы, которую она и не может дать. Она скорее должна исследовать в общем виде энергетические и, кроме того, динамические условия для различных случаев атомов, для которых неприменима простая схема валентностей или для случаев, находящихся на границе ее применимости.

В частности, изучение возможностей, характеризуемых вращательным импульсом переноса, показало, что условия много сложнее, что стерические и другие ограничения мешают насыщению валентностей и что для того, чтобы связь имела место, существенны свойства симметрии рассматриваемой связи.

Самыми важными фактами, которые подлежат обсуждению при рассмотрении импульса переноса, являются: явление анизотропии в пространстве атомов, возбужденных таким импульсом, и вопрос о существовании особых направлений проявления валентностей. Этот вопрос, рассматривавшийся Паулингом и Слэтером, не может быть разрешен надлежащим образом, если придерживаться представления о „твердых“ атомах. Концепция твердых атомов оправдывается лишь до тех пор, пока энергия взаимодействия невелика по сравнению с разностью энергии рассматриваемых состояний атомов и их ближайших соседних состояний. Так, например, обстоит дело с атомами водорода в нормальном состоянии, так как здесь энергия связи достигает приблизительно $4 V$, а энергия импульса $10 V$. Если, однако, энергия взаимодействия становится сравнимой с энергией импульса невозмущенных атомов, или даже превышает ее, то нужно считаться с очень сильными смещениями во внутренней структуре атома и ее можно приблизительно охарактеризовать тем, что высшими состояниями атомов, обладающими более или менее сильным импульсом и участвующими во взаимодействии, являются те состояния, энергия которых мало превышает энергию взаимодействия. Это может произойти лишь в том случае, когда многие состояния атомов очень близки к нормальному, а такими часто бывают состояния, отличающиеся вращательным импульсом переноса. Таким образом, эти состояния как бы перемешаны

благодаря возмущениям; это смешивание происходит только тогда, когда атомы значительно сближены, так как взаимодействие на больших расстояниях может быть сколь угодно малым.

Следующий случай характерен и важен для химика; тогда как распределение заряда, обладающее центральной симметрией, свойственно, в принципе, твердым атомам, — эти суперпозированные состояния абсолютно не нуждаются в центральной симметрии, но распределения заряда следуют удлинению в определенном направлении. Ясно, что эти выделенные направления предпочтительно входят в рассмотрение связи с другими атомами. Их ни в коем случае не следует считать неподвижно закрепленными в атоме, они лишь индуцируются в присутствии других атомов, как это было показано выше. Если, например, с центральным атомом уже связан другой, то этот последний индуцирует при известных условиях по отношению к центральному атому, коническую зону, способную установить связь. Таким образом Паулинг и Слэтер могли прийти к точному объяснению большей части фактов, относящихся к направленным валентностям, и иллюстрировать его простыми и выразительными моделями (тетраэдр CH_4 , угол H_2O и т. д., $\text{C}=\text{C}$, цис- и транс-изомерия). Суперпозиция таких вынужденных состояний в известных условиях может проявиться скорей в появлении новых валентностей, чем в ориентации валентностей уже существовавших. Наиболее существенными примерами для этого строя идей являются трехвалентный углерод и двухвалентные щелочно-земельные вещества.

Очевидно, что уже в применении к этим вопросам концепция, ограничивающаяся картиной твердых атомов, теряет свою силу. Не совсем правильно считать эти деформации равными возмущениям внутренней структуры атома, которые проявляются в молекулярных силах. Там дело шло о периодических возмущениях, налагававшихся на внутреннее движение атомов; распределение зарядов, в среднем, изменялось минимально и, во всяком случае, несущественно для динамических действий. Тут, наоборот, дело идет о значительном смещении среднего распределения заряда, рассматриваемого как одно целое, не о фазовых соотношениях между атомными возмущениями, но о непрерывном изменении конфигурации, которое может быть определено для атомов раздельно.

3. Принцип построения и структуры молекул. Наконец, можно сделать еще один шаг, и совершенно отказаться от непосредственной связи с атомом в процессе его построения, считая костяк (*charpente*) ядра молекулы данным, и вводя электроны один за другим в ее потенциальное поле так, как это было показано Бором в его принципе построения атомов. Прежде всего, нужно составить себе представление о состояниях одного электрона в поле более сильных ядер, а затем занимать эти

состояния поочередно электронами, считая их взаимодействием вторичным возмущением.

Очевидно, что эта точка зрения, которой следовали, главным образом, Гунд, Герцберг, Мелликен и Леннард-Джонс, будет справедливой лишь в том случае, когда мы меньше интересуемся проявлением атомных сил, чем законченным состоянием молекул. В этих молекулах часто происходят столь сильные возмущения атомов, что очень трудно понять действительность при помощи приближений, примененных для отдельных атомов. Но возможность подойти к вопросу и с этой стороны является, по меньшей мере, превосходным контролем. Необходимое здесь определение различных положений электронов в костяке ядра является очень трудной задачей. До сих пор ее разрешали большей частью посредством своего рода интерполяции, пытаясь представить действительное состояние молекул (в особенности двуатомных) как промежуточное между двумя крайними случаями: состояния соединения ядер и ядер бесконечно-удаленных, причем состояние их известно. Такое рассмотрение было, прежде всего, применено к двуатомным молекулам, сравнительно симметричным с равными или почти равными зарядами ядра. В особенности это относится к тем молекулам, которые имеют одинаковое число электронов (как CO , N_2 , NO^+ или CN , BO , CO^+ , N_2^+); большое сходство их не могло бы быть, конечно, так непосредственно установлено при помощи методов, исходным пунктом которых являются разделенные атомы.

Важная цель этой работы — внести ясность в вопрос при помощи простых характеристик. Было бы желательно, прежде всего, противопоставить понятию „валентности“ в определении, исходящем из изолированных атомов, интерпретацию „штриха валентности“ в законченной молекуле. Но эти попытки не привели к такому простому результату, какого можно было достичь при помощи понятия валентности, и, главным образом, потому, что локализация связи принципиально возможна не во всех случаях, и на деле положение вещей значительно сложнее. В простых случаях электрон „связывающий“ характеризуется тем, что его статистическое распределение приближенно обладает определенными свойствами симметрии, влекущими за собой предпочтительно положения между атомами, этим самым атомы электростатически связываются; с другой стороны, „разрыхляющие“ электроны избегают такого положения между атомами: разность между числом связывающих и разрыхляющих электронов интерпретируется как „мультиплетность связей“.

Несмотря на многочисленные успехи эта концепция страдает своей излишней простотой и тем, что она стремится получить целочисленное определение там, где в действительности не существует ничего подобного. Уже при рассмотрении твердых атомов описанный механизм построения показывает, что в самом деле не может быть и речи о разделении валентностей

между различными связями по целым долям. Нельзя ожидать, что и при более пристальном рассмотрении вновь проявятся как раз целочисленные соотношения и это тем менее вероятно, что как раз явления активации и насыщения валентностей представлены этим механизмом как постоянный перенос связи. Вопрос о локализации двойных связей изучался более точно (Гюккель) и специально для бензола, — результат был отрицателен. Таким образом лишь возможности разных атомов или радикалов, взятых последовательно, выражаются целыми числами. Когда, кроме того, химик обозначает штрихами связей местное целочисленное разделение валентностей, то это нужно, прежде всего, для того, чтобы с помощью простой символики легко подсчитать разделение различных валентностей между различными атомами; он знает, что эти символы не должны быть буквально воспринимаемы в пространстве. Поэтому квантовая механика следует еще другому направлению — оно привело к общей классификации состояний электронов двуатомной молекулы при помощи инвариантных характеристик. Квантовая механика исследовала их одну за другой, с точки зрения выяснения того, как их содержание энергии изменяется в зависимости от расстояния от ядра. Хотя и не было возможно притти, таким образом, к общим и простым формулировкам, но это создало, что гораздо более ценно, определенные взгляды на действительное состояние вещей, окончательное представление о котором будет получено лишь после разрешения частных проблем.
