МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Ю. Б. Румер, Москва

За последние годы, главным образом в работах Гунда, Герцберга и Мулликэна возникло новое направление в квантовой теории химической связи, несколько отличающееся от направления получившего свое начало в работе Гейтлера-Лондона. По Гейтлер-Лондону химическая связь осуществляется в результате взаимодействия спиновых моментов реагирующих атомов. По этой теории для возникновения гомеополярной связи необходимо участие по крайней мере двух электронов, взаимодействующих своими спинами. В этом отношении теория Гейтлера-Лондона является квантовой моделью для пар электронов Льюиса. Характерно для этой теории то обстоятельство, что в молекуле участвующие атомы сохраняют свою индивидуальность. Вся теория дает ответ на вопрос о тенденции атомов к соединению в молекулу, если их сближать с бесконечного расстояния.

В противоположность этой точке зрения, теория, которая здесь излагается, исходит из рассмотрения молекулы как системы, состоящей из нескольких положительно заряженных центров, в поле которых двигаются отрицательные электроны. Энергия такой системы будет зависеть от взаимных расстояний между ядрами. Возникает вопрос об устойчивости такой системы, и ответ на него дает непосредственно ряд правил, сходных с теми, которые получены эмпирически химиками.

Обратимся к двухатомным молекулам. Закрепим два ядра с зарядами Z_1 и Z_2 на расстоянии R_{12} друг от друга и будем заполнять поочередно молекулярные орбиты данных двух центров. Мы будем иметь принцип построения (Aufbauprinzip) молекулы, аналогичный принципу построения, применяемому в теории атома. Следует заметить, что мы после каждого нового электрона должны будем дать ядрам возможность занять новое положение равновесия, соответствующее новой электронной конфигурации молекулы. В атомах нам естественно не приходилось изменять характер поля после каждого нового электрона. Электроны двигаясь по своим молекулярным орбитам, испытывают сильное взаимодействие друг с другом. Но подобно тому, как это делается в теории атома, мы будем этим взаимодействием пренебрегать и предполагать, что каждый электрон двигается независимо от других в поле двух ядер. При этом потенциальная кривая энергии молекулы сложится из потенциальных кривых энергий отдельных электронов. Окажется, что

*

некоторые орбиты при сближении ядер увеличивают свою энергию. Такие орбиты, очевидно, будут противодействовать сближению атомов. Наоборот, другие орбиты будут при сближении ядер уменьшать свою энергию и этим способствовать химической связи.

Первые орбиты мы будем называть, следуя Герцбергу, разрыхляющими (lockernd), вторые — вяжущими (bindend). Вопрос об устойчивости двухатомной молекулы сведется к вопросу об окончательном энергетическом балансе всех орбит молекулы.

Подобно тому как теорию атома начинают с проблемы водорода и гелия, мы начнем изложение теории двухатомных молекул с простейших молекул: иона молекулы водорода H_2^+ и молекулы водорода H_2. Затем мы перейдем к построению периодической системы для двухатомных молекул, а затем коснемся многоатомных молекул, теория которых лишь только теперь начинает разрабатываться.

Мы будем пользоваться всюду атомными единицами измерений. Положим заряд электрона $e = 1$, $h/_{2\pi} = 1$, масса электрона $m = 1$. Тогда единицей длины будет боровский радиус $a_0 = 0{,}553$ Å, а единицей энергии будет двойная работа ионизации водорода 26,08 V. Мы будем измерять энергию в ридбергах: $2Ry = 1$ атомной единице энергии.

1. ИОН МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

Фундаментальной проблемой, аналогичной проблеме атома водорода в теории атома, является для проблемы двухатомных молекул проблема иона молекулы водорода. Мы имеем дело с движением одного электрона в поле двух протонов, расположенных на расстоянии R друг от друга.

Уравнение Шредингера, для нашего случая, будет:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta\psi - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right\}\psi = E\psi. \tag{1.1}$$

Переход к эллиптическим координатам

Для проблемы двух центров наиболее естественной системой координат являются эллиптические координаты:

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R},\ \eta = \frac{r_a - r_b}{R},\ \varphi = \operatorname{arc\,tg}\frac{x}{y},$$

$$1 < \xi < \infty,$$
$$-1 < \eta < +1.$$

В эллиптических координатах уравнение будет иметь вид:

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left\{(\xi^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right\} + \frac{\partial}{\partial\eta}\left\{(1-\eta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right\} + \left\{\frac{1}{\xi^2-1} + \frac{1}{1-\eta^2}\right\}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} +$$
$$+\frac{R^2}{2}\left\{E(\xi^2-\eta^2) + \frac{4}{R}\xi\right\}\psi = 0, \tag{1.2}$$

допускающий разделение перемещенных. Положим:

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = X(\xi)\, Y(\eta)\, e^{i\lambda\varphi}, \tag{1.3}$$

где в силу требования однозначности для функции ψ λ целое число.

Для $X(\xi)$ и $Y(\eta)$ получим два уравнения:

$$\frac{d}{d\xi}\left\{(\xi^2-1)\frac{dx}{d\xi}\right\}+\left(\frac{1}{2}ER^2\xi^2+2R\xi+A-\frac{m^2}{\xi^2-1}\right)X=0, \tag{1.4}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left((\eta^2-1)\frac{dy}{d\eta}\right)+\left(\frac{1}{2}ER^2+A-\frac{m^2}{\xi^2-1}\right)y=0. \tag{1.5}$$

A — функция параметра R.

Заметим, что в нашем случае энергия системы будет в качестве параметра зависеть от R. Наша задача будет заключаться в том, чтобы найти такие $E(R)$, при которых уравнение (1.1) имеет конечное, однозначное и непрерывное решение во всем пространстве.

Кроме того, мы из уравнения Шредингера умышленно вычеркнули один член — взаимодействие протонов. Дело в том, что при исследовании нашего уравнения мы будем удалять и сближать ядра. Мы будем иметь выигрыш или проигрыш энергии. При этом удобно выключить кулоновскую энергию взаимодействия протонов. Мы можем в этом случае осуществить при затрате конечной энергии превращение молекулы H_2^+ в атом ионизированного гелия и сопоставить состояние молекулы с знакомыми состояниями атома. Если же нам надо знать потенциальную кривую для молекулы, нам вместо функции $E(R)$ надо будет рассмотреть функцию:

$$E(R)+\frac{1}{R}\ (\text{энергия электрона}+\text{энергия взаимодействия ядер}),$$

которая описывает уже полную энергию молекулы.

Для дальнейшего введем принятые в теории молекул спектроскопические обозначения. Состояние электрона описывается ψ-функцией:

$$X(\xi)\ Y(\eta)\, e^{i\lambda\varphi}\ (\lambda \text{ целое число}). \tag{1.3}$$

В этом состоянии компонент момента количества движения по оси z, которому в квантовой механике соответствует оператор $-i\frac{\partial}{\partial\varphi}$, имеет определенное значение λ.

Поскольку в уравнение входит λ^2, величина энергии не зависит от знака λ. Поэтому состояние, соответствующее $\pm\lambda$, дважды выражено. Состояния со значениями $\lambda = 0, 1, 2, \ldots$ называются σ-, π-, δ-, ... состояниями электрона в поле двух центров. Если молекула не неподвижна, а совершает еще вращение, вырождение

пропадает и соответствующий терм расщепляется. Степень расщепления (так называемое λ-dubling) зависит, очевидно, от скорости вращения.

Исследование решения

Рассмотрим частные случаи наших уравнений (1.4) и (1.5) при $R=0$ и $R=\infty$.

1) $R=0$. Эллиптические координаты вырождаются в сферические:

$$\xi \to \frac{2r}{R},\ \eta \to \cos\vartheta,\ \varphi=\varphi,$$

$$\frac{R\xi}{z}=u,\ \eta=v,\ \varphi=\varphi,$$

$$\varepsilon=\sqrt{-2E}.$$

Уравнение переходит в

$$\frac{d}{du}\left(u^2\frac{dX}{du}\right)+(2Eu^2+4u+A)\,X=0, \qquad (1.4)_0$$

где $A=-l(l+1)$

$$\frac{d}{dv}\left\{(v^2-1)\frac{dY}{d}\right\}+\left\{A-\frac{\lambda^2}{v^2-1}\right\}Y=0. \qquad (1.5)_0$$

Проблема переходит в проблему ионизированного гелия, решения которой известны (при отрицательных значениях E):

$$X(u)=e^{-\varepsilon u}u^l L_{u+l}^{2l+1}(u),$$

$$Y(v)=P_l^{\lambda}(u).$$

2) $R=\infty$ (протон b удалился в бесконечность). Эллиптические координаты превращаются в параболические:

$$x=\xi-1\to\frac{r_a-z_a}{R}=\frac{x}{R},\eta+1\to\frac{r_a-z_a}{R}=\frac{y}{R},$$

$$\varphi=\varphi,\quad \varepsilon=\sqrt{-2E}.$$

Уравнение переходит в проблему водородного атома в параболических координатах:

$$\frac{d}{dx}\left(x\frac{dX}{dx}\right)+\left(\frac{1}{2}Ex+1-\frac{\lambda^2}{Yx}\right)X=0; \qquad (1.4)_\infty$$

$$\frac{d}{dy}\left(y\frac{dY}{dy}\right)+\left(\frac{1}{2}E-\frac{\lambda^2}{4y}\right)Y=0. \qquad (1.5)_\infty$$

Решениями этих уравнений будет (при отрицательных значениях E):

$$X(x) = e^{-\frac{\varepsilon x}{2}} x^{\frac{\lambda}{2}} L^{\lambda}_{n^1+\lambda}(\varepsilon x),$$

$$n = n_1 + n_2 + \lambda + 1;$$

$$Y(\eta) = e^{-\frac{y}{2}} y^{\frac{\lambda}{2}} L^{\lambda}_{n_2+\lambda}(y),$$

$$\left.\begin{matrix} n_1 \\ n_2 \end{matrix}\right\} \text{параболические квантовые числа.}$$

Мы получили решения для двух значений параметра $R = 0$ и $R = \infty$ Для того чтобы получить представление о характере решений для конечного R воспользуемся понятием об узловых поверхностях ψ-функции. Узловой поверхностью ψ-функции называется поверхность, в точках которой ψ-функция обращается в нуль. Рассмотрим случай $R = 0$. Обозначим через u_i, v_i корни уравнений

$$X(u_i) = 0,$$
$$Y(v_i) = 0.$$

Эти корни дают нам шаровые и конические узлы функции φ для значения $R = 0$. Сосчитаем число шаровых узлов:

$$X(u) = e^{-u} u^l L^{2+1}_{n+l}(u).$$

Значение $u = \infty$ есть узел, лежащий в бесконечности

„ $u = 0$ есть l-краткий узел.

Кроме того, $L^{2l+1}_{n+l}(u)$ имеет n_r узлов.

Всего $n_r + l + 1 = n$ шаровых узлов, из них один в бесконечности и l вырождены в точку.

Главное квантовое число n есть число всех шаровых узлов.

Сосчитаем теперь число конических узлов:

$$P^{\lambda}_l(\cos\vartheta) = \sin^{\lambda}\vartheta \frac{d^{\lambda} P_l(\cos\vartheta)}{(d\cos\vartheta)^{\lambda}},$$

где P_l есть полином степени l.

Мы имеем $l-\lambda$ узлов, являющихся корнями полинома $P^{(\lambda)}_l(\cos\vartheta) = 0$.

„ „ λ узлов функции $(\sin\vartheta)^{\lambda}$, выродившихся в ось z.

Всего l конических узлов, из них λ выродившихся в прямую по о и z.

Представим теперь, что мы раздвигаем ядра вдоль оси z. Узлы будут деформироваться, шаровые превращаются в эллипсоидальные, а конические — в гиперболоидальные. Вырожденные в точку шаровые узлы превратятся в эллипсоиды, вырожденные в отрезок между фокусами. Вырожденные конические узлы в прямые, уходящие от

фокусов в бесконечность. Для характеристики функций $X(\xi)$ и $Y(\eta)$ мы можем сохранить квантовые числа n, l, λ, написав:

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = X_{nl}(\xi) Y_l^{\lambda}(\eta) e^{i\lambda\varphi},$$

где индексами n, l обозначено количество узлов. Это написано удобно, так как позволяет видеть, в какое состояние переходит электрон, движущийся в поле двух центров, при сближении ядер.

Проследим теперь деформацию узлов при увеличении расстояния R до бесконечности. Будем себе представлять, что один из центров удаляется, а другой стоит на месте.

Эллипсоидальные узлы превратятся в параболоиды, пересекающие ось z вне молекулы. Гиперболоидальные узлы в параболоиды,

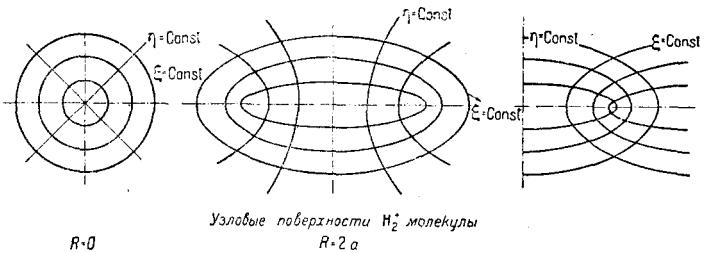


Рис. 1.

пересекающие ось z между центрами. Наша проблема опять обратится в проблему с одним центром и состояние электрона можно опять описывать водородной функцией, на этот раз в параболических координатах.

Иногда бывает удобно вместо чисел n, l ввести числа n_ξ и n_η, обозначающие число невырожденных узлов (эллипсоидальных и гиперболоидальных). Очевидно, что при сближении ядер

$$n_\xi \longrightarrow n_r = n - l - 1,$$

$$n_\eta \longrightarrow l - \lambda.$$

При удалении ядра b в бесконечность число n_ξ обратится в число n_1 невырожденных параболоидальных узлов $\xi = \xi_i$. Что касается числа n_η, то оно перейдет в 2_{n_2}, если функция $Y(\eta)$ четная и в 2^{n_2+1}, если $Y(\eta)$ — нечетная. Мы получим в качестве решения:

$$X(x) = l^{\frac{-x}{2}} x^{\frac{\lambda}{2}} L_{\lambda_{n_1+\lambda}}(x),$$

$$Y(y) = l^{\frac{-x}{2}} y^{\frac{\lambda}{2}} L^{\lambda}_{n_2+\lambda}(y).$$

Для того чтобы обозреть связь между квантовыми числами, выпишем еще раз их взаимную связь:

$$n - l - 1 \longrightarrow n_\xi \longrightarrow n_1,$$

$$l - \lambda \longrightarrow n_\eta \begin{cases} \nearrow 2n_2 \text{ (четное } n_\eta), \\ \searrow 2_{n_2+1} \text{ (нечетное } n_\eta), \end{cases}$$

$$R = 0, \qquad R \neq 0, \qquad R = \infty.$$

Теперь мы введем новое важное понятие четности и нечетности состояния.

Мы говорим, что функция $\psi(x, y, z)$ четная, если при замене x, y, z через $-x, -y, -z$ функция остается без изменения и нечетная, если она при этом меняет знак.

Обозначать это будем значками g и u. Итак:

$$\psi_g(x, y, z) = \psi_g(-x, -y, -z),$$
$$\psi_u(x, y, z) = -\psi_u(-x, -y, -z).$$

Легко видеть, что всякая водородная функция с четным l — четная и с нечетным l — нечетная. В самом деле, для водорода имеем:

$$F(r)\ r^l P_l^\lambda\ (\cos\vartheta)\ e^{i\lambda\varphi} = F(r)\ V_l(x, y, z),$$

где $V(x, y, z)$ однородный полином степени l в x, y, z, удовлетворяющий уравнению $\Delta V_l = 0$. Переходя к проблеме двух центров, замечаем, что помещая начало координат в центре молекулы мы получим при замене:

$$x \longrightarrow -x,\ y \longrightarrow -y,\ z \longrightarrow -z,$$

что равносильно замене:

$$\xi \longrightarrow \xi,\ \eta \longrightarrow \eta,\ \varphi \longrightarrow \varphi + \pi,$$

либо $Y_l^\lambda(\eta)\ e^{i\lambda\varphi} = Y_l^\lambda(-\eta)\ e^{i\lambda(\varphi+\pi)} = (-1)^\lambda\ Y_l^\lambda(-\eta)\ e^{i\varphi}$ четную функцию,

либо $Y_l^\lambda(\eta)\ e^{i\lambda\varphi} = -Y_l^\lambda(-\eta)\ e^{i\lambda(\varphi+\pi)} = (-1)^{\lambda+1}\ Y_l^\lambda(-\eta)\ e^{i\varphi}$ нечетную функцию.

Так как $Y_l^\lambda(\eta)$ имеет между протонами $l - \lambda$ узлов, то, очевидно, опять при l четном мы имеем ψ_g и при l нечетном ψ_u. Проследим, когда ψ-функция будет иметь узлом плоскость, перпендикулярную оси z и проходящую через центр. Мы имеем:

$$Y_l(0) = (-1)^\lambda\ Y_l^\lambda(0) \text{ (для четной } \psi\text{-функции)},$$

$$Y_l(0) = (-1)^{\lambda+1}\ Y_l^\lambda(0) \text{ для нечетной } \psi\text{-функции)}.$$

Следовательно, $Y_l^\lambda(0) = 0$ $\begin{cases} \text{при нечетных } \lambda \text{ для четных } l, \\ \text{при четных } \lambda \text{ для нечетных } l, \end{cases}$

С узловой плоскостью будут, следовательно, σ_u, π_g, δ_u состояния электрона. Без узловой плоскости σ_g, π_u, δ_g. Этот результат нам важно отметить.

Для обозначения термов электрона в поле двух центров можно воспользоваться числами n, l, λ. Однако в спектроскопии укоренилось другое обозначение. Вместо чисел $l = 0, 1, 2, 3\ldots$ в теории атома пишут буквы s-, p-, d-состояния. Поэтому вместо $\begin{pmatrix} n & l & \lambda \\ 2, & 1, & 1 \end{pmatrix}$ пишут $2p\ \pi$. Указывать на четность уже не надо, так как это видно из четности l.

Точное решение для H_2^+

Из двух уравнений (1.4) и (1.5) второе уравнение решается сравнительно легко. Решение его не меняет своего характера, если мы будем приближать R к нулю, обращаясь в пределе в шаровую функцию $P_l^\lambda(\eta)$. Поэтому, естественно, разложить $Y_\sigma^\lambda(\eta)$ в ряд по этим функциям:

$$Y_l^\lambda(\eta) = \sum_{\sigma=\lambda}^{\sigma=\infty} a_\sigma(R)\ P_\sigma^\lambda(\eta), \tag{1.6}$$

где коэфициенты разложения зависят от R. При малых значениях R, очевидно, все коэфициенты $a_\sigma(R)$, кроме одного $a_l(R)$ малы:

$$R \to 0,\ a_\sigma(R) = 0 \text{ для } \sigma \neq l;\ a_l(R) = 1.$$

Подставляя разложение (1.6) в уравнение и используя свойства функции $P_\sigma^\lambda(\eta)$, получаем систему уравнений для $a_\sigma(R)$ и $A(R)$. Эти системы можно решать путем последовательных приближений, полагая в первом приближении все $a_\sigma(R) = 0$, кроме $a_l(R)$. Практически достаточно определить все $a_\sigma(R)$ во втором приближении.

Что касается уравнения для $X_{nl}(\xi)$, то решение меняет свой характер в зависимости от того, будет ли R в точности равно нулю или отличаться от него. Пограничные условия требуют конечности для $1 < \xi < \infty$, включая границы. Точка $\xi = 1$ есть особая точка уравнения. Поэтому перейдем к функции $f(\xi)$, регулярной точке $\xi = 1$:

$$X(\xi) = (\xi^2 - 1)^{\frac{\lambda}{2}} f(\xi).$$

Вместо переменной ξ удобно перейти к параболической координате x, связанной с ξ условием:

$$\xi - 1 = \frac{x}{R\varepsilon}, \qquad \text{где } \varepsilon = \sqrt{-2E}.$$

Получим:

$$X\left(1 + \frac{x}{R\varepsilon}\right) = \left(\frac{2x}{R\varepsilon} + \frac{x^2}{R^2\varepsilon^2}\right)^{\frac{\lambda}{2}} f\left(1 + \frac{x}{R\varepsilon}\right).$$

или меняя нормировку:

$$X\left(1+\frac{x}{R\varepsilon}\right)=\left(x+\frac{x^2}{2R\varepsilon}\right)^{\frac{\lambda}{2}} f\left(1+\frac{x}{R\varepsilon}\right).$$

При $R\longrightarrow\infty$ наше уравнение переходит в уравнение $(1.4)_\infty$ с решением

$$\lim_{R\longrightarrow\infty}\left(x+\frac{x^2}{2R\varepsilon}\right)^{\frac{\lambda}{2}} F\left(1+\frac{x}{R\varepsilon}\right)=x^{\frac{\lambda}{2}} e^{\frac{-x}{2}} L^{\lambda}_{n_1+\lambda}(x).$$

Поэтому мы можем разложить $f\left(1+\frac{x}{R\varepsilon}\right)$ в ряд по функциям $e^{\frac{x}{2}} L^{\lambda}_{\sigma+\lambda}(x)$:

$$f\left(1+\frac{x}{R\varepsilon}\right)=\sum_{\sigma=0}^{\sigma=\infty} b_\sigma(R)\; e^{-\frac{\varepsilon x}{2}} L^{\lambda}_{\sigma+\lambda}(\varepsilon). \qquad (1.7)$$

При больших значениях R, очевидно, все коэфициенты, кроме одного $b_{n_r}(R)$ малы:

$$b_\sigma(R)=0,\ \sigma\neq n_r,\ b_{n_r}(R)=1,\ R\longrightarrow\infty.$$

Подставляя в уравнение (1.4) разложение (1.7) и значение $A(R)$ из (1.6), используя свойства функций $L^{\lambda}_{\sigma+\lambda}(x)$, получаем для $b_\sigma(R)$ систему уравнений, которую можно приближенно решать.

В первом приближении полагают все $b_\sigma(R)=0$, за исключением $b_{n_r}(R)$. Практически достаточно решать задачу во втором приближении. Ввиду того, что мы разлагаем искомые функции в ряд по ортогональным функциям $P^{\lambda}_{\sigma}(\eta)$, $L^{\lambda}_{\sigma+\lambda}(x)$, регулярных во всей области изменения $-1<\eta<1$, $0<x<\infty$, мы можем быть уверены в том, что искомые функции будут удовлетворять краевым условиям.

Читателя, интересующегося практическим вычислением, отсылаем к оригинальной работе Гиллераса.

Приближенное решение для H_2^+

Мы показали как притти к точному решению проблемы H_2^+. Теперь перейдем к приближенным решениям и рассмотрим метод, сходный с методом, примененным Гейтлером и Лондоном для молекулы водорода.

Уравнение Шредингера будет:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}\right\}\psi=E\psi. \qquad (1.8)$$

Допустим, что электрон находится вблизи ядра a. Тогда действием на него ядра b можно пренебречь и в качестве приближен-

ного решения написать водородную функцию $u(q)$, удовлетворяющую уравнению:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta-\frac{1}{r_a}\right\}u(q)=E_0\,u(q). \tag{1.9}$$

Но электрон может находиться и у ядра b. Приближенным решением для (1.8) будет функция $v(q)$, удовлетворяющая уравнению:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta-\frac{1}{r_b}\right\}v(q)=E_0\,v(q). \tag{1.10}$$

Если обе функци u и v принадлежат к одному и тому же значению энергии E_0 атома водорода, то функция:

$$a\,u(q)+b\,v(q) \tag{1.11}$$

будет приближенным решением уравнения (1.8).

Уравнение (1.8) симметрично относительно r_a и r_b. Поэтому функция (1.11) должна быть симметрична или антисимметрична в r_a и r_b. Мы получим две функции нулевого приближения:

$$w_s=c\,u(q)+v(q),$$
$$w_a=c\,[u(q)-v(q)]$$

для нашей проблемы. Для того чтобы получить приближенную энергию, нам надо вычислить интегралы:

$$E_{s,\,a}=\frac{\int\{u(q)\pm v(q)\}\,\mathrm{H}\,\{u(q)\pm v(q)\}\,d\tau}{\int\{u(q)\pm v(q)\}\{u(q)\pm v(q)\}\,d\tau}=E_0+\frac{C\pm R}{1\pm s},$$

где введены следующие обозначения:

$$C=\int\frac{|u(q)|^2}{r_b}\,d\tau=\int\frac{|v(q)|^2}{r_a}\,d\tau,$$

$$R=\int\frac{\bar{u}(q)\,v(q)}{r_a}\,d\tau=\int\frac{\bar{u}(q)\,v(q)}{r_b}\,d\tau,$$

$$S=\int u\,v\,d\tau.$$

Интеграл S, характеризует степень неортогональности функций u и v. При $R\longrightarrow\infty$ он естественно стремится к нулю.

Интеграл C есть кулоновское взаимодействие „чужого“ ядра с электроном.

Что касается интеграла R, то он не допускает классического толкования и аналогичен обменному интегралу теории Гейтлера и Лондона. Мы не имеем здесь обмена, поскольку дело идет об одном лишь электроне. В выражении для энергии этот интеграл вызывает расщепление вырожденного терма на два терма, четный и нечетный.

Очевидно, что изложенный метод применим лишь для больших расстояний между ядрами. Это следует хотя бы из того, что при малых R интеграл S стремится к единице ($u\longrightarrow v$) и расщепление терма неограниченно растет.

При увеличении расстояния состояние электрона стремится к состоянию отдельного атома. Если мы за исходную функцию приняли водородную функцию с квантовыми числами n, l и λ, то собственные функции:

$u(q)+v(q)$ будут приближать терм (n, l, λ) без узла,
$u(q)-v(q)$ „ „ „ (n, l, λ) с узлом.

Интегралы S, C и R вычислены.

S-интегралы всегда положительны, а C- и R-интегралы отрицательны.

Разобранный нами случай имеет принципиальное значение для вопросов химической связи, которая осуществляется в данном случае одним электроном, в то время как для осуществления химической связи по теории спинвалентности требуется наличие по крайней мере двух электронов, взаимодействующих своими спинами.

Это обстоятельство дает возможность молекулярной теории химической связи стать на новую точку зрения, отличающуюся от точки зрения спинвалентности, и заключающую последнюю как частный случай.

Мы видим, что электрон в поле двух ядер может быть в двух различных состояниях: „с узлом“ или „без узла“, которые обладают различной энергией. Одни состояния характеризуются тем, что ψ-функция обращается в нуль во всех точках плоскости, перпендикулярной оси молекулы и проходящей через ее центр.

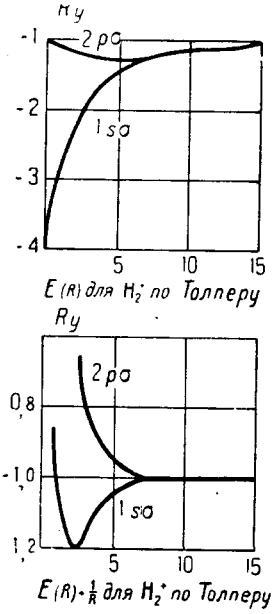


Рис. 2.

Это, как мы показали, σ_u-, π_g-, δ_u-состояния. Этим состояниям соответствует знак минус в формуле для энергии H_2^+. Они дают отталкивание. Наоборот, те состояния, которые не имеют узла, а именно δ_g, π_u, δ_g дают притяжение. В силу этого Герцберг и называет первые разрыхляющими состояниями, вторые вяжущими состояниями. Ответственным за химическую связь в излагаемой теории является отсутствие или присутствие узла между ядрами.

2. МОЛЕКУЛА H_2.

Прежде чем перейти к молекулярной теории молекулы водорода, напомним метод Гейтлера и Лондона, с которыми нам придется сравнивать молекулярную теорию. Уравнение Шредингера будет:

$$H\psi=\left\{-\frac{1}{2}\Delta_1-\frac{1}{2}\Delta_2-\frac{1}{r_{a1}}-\frac{1}{r_{a2}}-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{b2}}+\frac{1}{r_{12}}\right\}\psi=E\psi. \quad (2.1)$$

Взаимодействие протонов $\frac{1}{R}$ мы, как и прежде, включили в общую энергию $E(R)$.

В качестве приближенного решения можно записать функцию

$$u(1)\,v(2), \tag{2.2}$$

выражающую, что электрон 1 находится у ядра a, а электрон 2 — у ядра b. Это решение принадлежит к собственному значению E_0, равному сумме энергий обоих атомов. Кроме этого решения очевидным решением, принадлежащим к той же самой энергии E_0, будет функция

$$u(2)\,v(1), \tag{2.3}$$

выражающая, что электрон 1 находится у ядра b, а электрон 1 — у ядра a.

Значит, и любая линейная комбинация обоих решений будет решением нашей проблемы:

$$w = au(1)\,v(2) + bu(2)\,v(1). \tag{2.4}$$

Вследствие симметрии проблемы функция w должна быть либо симметрична, либо антисимметрична в электронах, и мы получаем в нулевом приближении:

$$\begin{aligned} w_+ &= u(1)\,v(2) + u(2)\,v(1), \\ w_- &= u(1)\,v(2) - u(2)\,v(1). \end{aligned} \tag{2.5}$$

Для того чтобы получить в этом приближении энергию, нам надо вычислить интеграл:

$$E_{+,-} = \frac{\int \left\{ u(1)\,v(2) \pm u(2)\,v(1) \right\} H \left\{ u(1)\,v(2) \pm u(2)\,v(1) \right\} d\tau_1\, d\tau_2}{\int \left| \left\{ u(1)\,v(2) \pm u(2)\,v(1) \right\} \right|^2 d\tau_1\, d\tau_2} = \\ = E_0 + \frac{C \pm A}{1 \pm S^2}, \tag{2.6}$$

где введены следующие обозначения:

$$S = \int u(1)\,v(1)\,d\tau$$

как в проблеме H_2^+,

$$C = \int \frac{|u(1)|^2\,|v(2)|^2\,d\tau_1\,d\tau_2}{r_{12}} - \int \frac{|u(1)|^2\,|v(2)|^2}{r_{a_2}} - \int \frac{|u(1)|^2\,|v(2)|^2}{r_{b_1}}$$

(кулоновское взаимодействие электронных облаков между собой и с ядрами),

$$A = \int \overline{u(1)\,v(2)}\,u(2)\,v(1) \left\{ \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{r_c}} \right\} d\tau_1\, d\tau_2.$$

Последний интеграл, так называемый обменный интеграл, не имеет, как известно, классической аналогии. Ему соответствует некоторая вероятность обмена электронов местами. Вычисление показывает, что интегралы C и A отрицательны.

Поэтому терм, соответствующий четной функции, будет лежать ниже терма, соответствующего нечетной. В то время, как Гейтлер-Лондон усматривают причину химической связи в антисимметрии спина, соответствующего по принципу Паули четной функции, молекулярная теория в соответствии с проблемой для H_2^+ усматривает причину химической связи в том, что в случае четной функции отсутствует узел между ядрами, в то время как в случае нечетной функции такой узел имеется.

Перейдем теперь к молекулярной теории для H_2.

Мы можем рассматривать проблему H_2 как аналог к проблеме гелия в теории атома. Мы имеем два молекулярных электрона, движущихся в поле двух протонов. Взаимодействие двух электронов друг с другом будем рассматривать как возмущение. Предположим, что спины обоих электронов различны. Тогда они по принципу Паули могут быть на одной молекулярной орбите. Пусть эта орбита будет σ_g. Мы имеем для первого электрона молекулярную функцию

$$w(1) = u(1) + v(1),$$

для второго ту же самую:

$$w(2) = u(1) + v(2),$$

для молекулы мы будем иметь симметричную функцию:

$$w(1)\, w(2) = (u(1) + v(1))\,(u(2) + v(2)) =$$
$$= \left\{ u(1)\, v(2) + v(1)\, u(2) \right\} + \left\{ u(1)\, u(2) + v(1)\, v(2) \right\}.$$

Первая часть молекулярной функции есть в точности функция Гейтлера и Лондона. Что касается второго члена, то он описывает состояние молекулы, которое при раздвигании протонов переходит в ионное состояние ($H^+ - H^-$), при котором оба электрона находятся у одного ядра. Функция $w(1)\, w(2)$ есть, следовательно, суперпозиция двух состояний: гомеополярного и гетерополярного. При бесконечном R энергия ионного состояния лежит на много выше, чем энергия гомеополярного состояния. Разность между ними равна:

(энергии ионизации H) — (энергии электронного средства H)

$$(1{,}0 - 0{,}18)\ Ry.$$

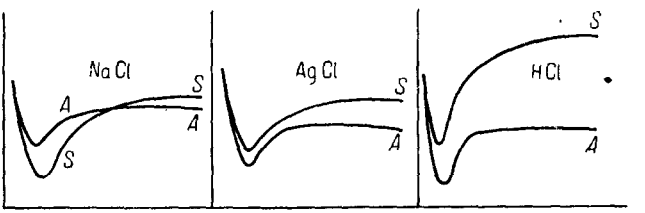
При сближении ядер мы выигрываем, однако, много энергии, соответствующей кулоновскому взаимодействию ионов. При равновесии ионный терм лежит лишь на 0,2 Ry выше гетерополярного. В силу этого молекула водорода является типичной гомеополярной молекулой, а потому метод Гейтлера-Лондона для нее оправдан. В случае, если оба терма близки друг к другу, молекулярный метод ближе соответствует действительности. Наилучшим описанием молекулы водорода будет, если мы будем рассматривать линейную суперпозицию обоих состояний:

$$w = \sqrt{1 - \alpha^2}\,(u(1)\, v(2) + v(1)\, u(2)) + \alpha\,(u(1)\, u(2) + v(1)\, v(2)$$

и определим α так, чтобы интеграл

$$\frac{\int \bar{w}\, \mathrm{H}\, w\, d\tau_1\, d\tau_2}{\int \bar{w}\, w\, d\tau_1\, d\tau_2}$$

давал минимум. При этом α^2 получается равным 0,37 и дает вероятность ионного состояния молекулы. Из этих рассуждений мы видим, как тесно переплетены гомеополярные и гетерополярные свойства молекулы.



Гомео и гетерополярные термы

Рис. 3.

Если оба электрона не находятся на одной орбите, а на двух разных σ_g и σ_u, то возможны оба положения спина. Мы имеем для триплета следующее состояние молекулы:

$$\sigma_g\,(1)\ \sigma_u\,(2) - \sigma_g\,(2)\ \sigma_u\,(1),$$

для синглета:

$$\sigma_g\,(1)\ \sigma_u\,(2) + \sigma_g\,(2)\ \sigma_u\,(1),$$

или подробно выписано

$$\text{триплет}\ \left\{ u\,(1) + v\,(1) \right\} \left\{ u\,(2) - v\,(2) \right\} -$$
$$- \left\{ u\,(2) + v\,(2) \right\} \left\{ u\,(1) - v\,(1) \right\} = \left\{ v\,(1)\, v\,(2) - u\,(1)\, v\,(2), \right\}$$
$$\text{синглет}\ \left\{ u\,(1) + v\,(1) \right\} \left\{ u\,(2) - v\,(2) \right\} +$$
$$+ \left\{ u\,(2) + v\,(2) \right\} \left\{ u\,(1) - v\,(1) \right\} = u\,(1)\, u\,(2) - v\,(1)\, v\,(2).$$

Первый из них соответствует отталкивающему терму теории Гейтлера-Лондона и не дает потенциального минимума.

Второй синглетный терм соответствует так называемому B-терму молекулы H_2.

Подробный расчет, произведенный Гиллераасом, сводится к следующим результатам.

Конфигурация, терм	R_0	Энергия диссоциации	
$1\sigma_g\ 1\sigma_g$ синглет . .	1,35 1,42	4,37 опыт 4,42 теория	Σ — терм Гейтлера-Лондона
$1\sigma_g\ 2\sigma_g$ триплет . .	1,85 2,00	2,89 опыт 2,90 теория	Возбужденный терм H_3
$1\sigma_g\ 2\sigma_u$ синглет . .	2,3 2,5	3,19 опыт 3,37 теория	B-терм
$1\sigma_g\ 2\sigma_u$ триплет . .	∞	— $^3\Sigma$ — терм Гейтлера-Лондона	

Как мы видим результат опыта прекрасно согласуется с теорией.

3. Систематика термов молекулы

Энергетическое состояние атома кроме величины энергии характеризуется еще значениями двух векторов L и S.

Первый из них означает орбитальный момент атома, т. е. векторную сумму орбитальных моментов l_i всех в него входящих электронов. Он может иметь лишь целые значения $L = 0, 1, 2 \ldots$ В зависимости от значений L состояния атома обозначаются в спектроскопии как S-, P-, D-состояния. Второй вектор обозначает векторную сумму всех спинов отдельных электронов. Он может иметь целые значения $S = 0, 1, 2, 3, \ldots$ (при четном числе электронов) и полуцелые $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \ldots$ (при нечетном числе электронов). Число $2S+1$ дает мультиплетность терма. Мы имеем при $S = 0$ синглеты, $S = \frac{1}{2}$ дублеты, $S = 1$ триплеты и т. д. Мультиплетность обозначается индексом сверху. Например, имея ^3P-терм означает $L = 1$, $S = 1$. ^4S-терм означает $L = 0$, $S = \frac{3}{2}$ и т. д.

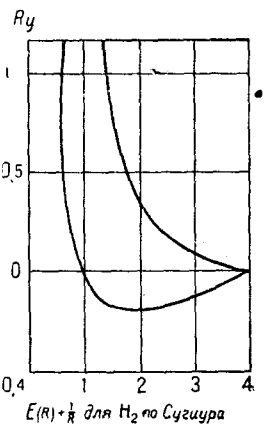


Рис. 4.

Как показывает атомная теория химической связи, эти оба вектора ответственны за химическую связь. Взаимодействие спиновых моментов является источником сил спиновой валентности, а взаимодействие орбитальных моментов — сил орбитальной валентности.

При соединении атомов в молекулу векторы L и S ведут себя различно.

Спиновые моменты атомов A и B, ..., обозначенные через S_a и S_b, складываются по правилам квантового сложения векторов в результирующий спиновый момент молекулы:

$$S_{ab} = S_a + S_b,\ S_a + S_b - 1, \ldots |S_a - S_b|.$$

Поскольку мы принимаем, что взаимодействие между L и S очень мало (порядка величины тонкой структуры) электрическое поле ядер не оказывает никакого действия на спиновый момент молекулы и вектор S может иметь все направления в пространстве, как и в случае атома.

Что касается L, то орбитальный момент молекулы уже не будет константой движения как в атоме, а будет совершать прецессию вокруг оси, соединяющей ядра. На основании общих принципов квантовой механики, лишь компоненты вектора L по оси молекулы будут иметь постоянное значение. Их принято обозначать через Λ.

Посмотрим сколько различных молекулярных термов мы получим при соединении атомов с векторами L_a и L_b. Для вектора L_{ab} мы получим $|L_a \geqslant L_b|$:

$$L_a + L_b,\ L_a + L_b - 1, \ldots |L_a - L_b|,$$

всего $2L_b + 1$ векторов.

Каждый из них заквантовывается в направлении оси, соединяющей ядра. Мы получим для Λ следующие значения:

$$\Lambda = L_a + L_a,\ L_a + L_a - 1, \ldots 0,$$
$$L_a + L_a - 1, \ldots 0,$$
$$L_a - L_b,\ L_a - L_b - 1, \ldots 0.$$

Молекулярные термы, для которых Λ 0, 1, 2, 3 и т. д. по аналогии с атомными термами обозначаются через Σ-, Π-, Δ- и т. д. термы.

Примеры: Возбужденный N-атом находится в состоянии ^2D.
Нормальный O-атом „ „ „ ^3P.

Мы имеем:

$$L_N = 2,\ S_N = \frac{1}{2},$$

$$L_O = 1,\ S_O = 1.$$

Определим сперва мультиплетность термов молекулы NO Имеем:

$$S_N + S_O,\ S_N S_O - 1, \ldots$$
$$\frac{3}{2},\qquad \frac{1}{2}$$

Термы будут квартеты и дублеты.

Для определения возможных значений для Λ найдем сперва L_{NO}.

Имеем:

$$L_{NO} = 3,\ 2,\ 1.$$

Эти три вектора заквантовываются в направлении оси молекулы, и мы имеем:

$$\Lambda = 3,\ 2,\ 1,\ 0$$
$$2,\ 1,\ 0$$
$$1,\ 0$$

Мы имеем три Σ-терма, три Π-терма, два Δ-терма и один Φ-терм. Каждый из них может быть дублетом и квартетом.

Имеем всего 18 термов:

$$^4\Sigma\ ^4\Sigma\ ^4\Sigma,\quad ^4\Pi\ ^4\Pi\ ^4\Pi,\quad ^4\Delta\ ^4\Delta\ ^4\Phi,$$
$$^2\Sigma\ ^2\Sigma\ ^2\Sigma,\quad ^2\Pi\ ^2\Pi\ ^2\Pi,\quad ^2\Delta\ ^2\Delta\ ^2\Phi.$$

В двухатомных молекулах с одинаковыми ядрами можно еще дальше классифицировать термы в зависимости от поведения волновой функции при зеркальном отображении в центре молекулы на четные и нечетные, как это мы делали для термов отдельных электронов.

Мы будем иметь Σ_g-, Σ_u-, Π_g-, Π_u- и т. д. термы.

Кроме этой симметрии для молекулы имеет еще значение поведение волновой функции при зеркальном отображении в плоскости, проходящей через ось молекулы. Мы имеем операцию, при которой φ_i переходит $-\varphi_i$, для каждого электрона. Это значит, что λ_i переходит в $-\lambda_i$; или $\Lambda = \Sigma\lambda_i$ переходит в $-\Lambda$. Для Π-, Δ- и т. д. термов это не имеет значения, поскольку они все вырождены относительно знака у Λ. Что касается Σ-терма, то ψ при этой операции либо меняет знак (Σ^--терм), или остается без изменения (Σ^+-терм). Для электрона это не имеет места, так как по определению σ-состояние не зависит от φ и поэтому всяко-σ-состояние есть σ^+.

Мы строили молекулу из готовых атомов. Покажем теперь, как определить термы молекулы, исходя из молекулярных электронов.

Один σ-электрон дает $^2\Sigma$-терм.

Два σ-электрона дают $^1\Sigma^+$- и $^3\Sigma^+$-терм, если они расположены на разных орбитах (спины могут быть одинаковыми и различными) и $^1\Sigma^+$-терм, если они расположены на одной орбите.

Один σ-электрон } дают $^1\Pi$ или $^3\Pi$ в зависимости от спинов
Один π-электрон }

Один π-электрон дает $^1\Pi$-терм.

Два π-электрона (в одном слое). Выпишем волновые функции для двух электронов (в цилиндрических координатах):

$$f(z_1 r_1) f(z_2 r_2) \quad \begin{cases} e^{i\varphi_1},\ e^{i\varphi_2},\ \Lambda = +2, \\ e^{i\varphi_1},\ e^{-i\varphi_2},\ \Lambda = 0, \\ e^{-i\varphi_1},\ e^{i\varphi_2},\ \Lambda = 0, \\ e^{-i\varphi_1},\ e^{-\varphi_2}\ \Lambda = -2. \end{cases}$$

Принцип Паули требует, чтобы функции были либо симметричны в координатах (в спинах антисимметричны), либо антисимметричны (в спинах симметричны).

Поэтому мы будем иметь:

$$(z_1 r_1) f(z_2 r_2) \begin{cases} \left.\begin{array}{l} e^{i\varphi_1},\ e^{i\varphi_2},\ \Lambda = 2,\ S = 0, \\ e^{-i\varphi_1},\ e^{-i\varphi_2},\ \Lambda = -2,\ S = 0, \end{array}\right\} {}^1\Delta\text{-терем}; \\ e^{i\varphi_1},\ e^{-i\varphi_2} + e^{-i\varphi_1},\ e^{i\varphi_2},\ \Lambda = 0,\ S = 0\ {}^1\Sigma^+\text{-терм}; \\ e^{i\varphi_1},\ e^{-i\varphi_2} - e^{-i\varphi_1},\ e^{i\varphi_1},\ \Lambda = 0,\ S = 1\ {}^3\Sigma^-\text{-терм}. \end{cases}$$

${}^1\Sigma^+$-терм остается без изменения при $\varphi \to -\varphi$, ${}^3\Sigma^-$-терм меняет знак. При отсутствии взаимодействия между обоими электронами все эти термы вырождены. При включении взаимодействия они расщепляются и, подобно тому как в атомах, терм высшей мультиплетности ${}^3\Sigma^-$ оказывается самым низким.

Три π-электрона (в одном слое) дают те же термы что один π-электрон, которого нехватает для полного заполнения слоя (Luckenprinzip).

При построении термов молекулы заполненные слои (σ-слои из двух электронов и π-слои из четырех электронов, δ-слои из четырех электронов) можно как и заполненные слои атомов не принимать в расчет.

4. Общая теория двухатомных молекул

Перейдем теперь к построенной периодической системе двухатомных молекул. Прежде чем приступить к этой задаче, мы должны обобщить нашу модель и рассмотреть движение электрона в поле двух некулоновых центров. Уравнение Шредингера будет:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta - V(r_a) - V(r_b) \right\} \psi = E\psi. \tag{4.1}$$

Подобно тому как мы в теории атома переходим от водородного атома к водородоподобным атомам щелочных металлов, в которых один внешний электрон движется в некулоновом центральном поле других электронов, образующих шаровой слой, так и мы в теории двухатомных молекул должны перейти к рассмотрению „ион-молекулы водородоподобных“ молекул, описываемых уравнением (4.1). Этим мы до известной степени приблизимся к условиям, господствующим в молекуле, учтя экранирование зарядов ядер внутренними электронами. Итак, мы будем считать, что известная часть электронов, образующих оболочку молекулы, остается и в молекуле около своих ядер. Если мы вспомним картину атомной теории валентности, то увидим, что лишь так называемые внешние валентные электроны образуют общую оболочку и находятся на молекулярной орбите. Например, рассматривая молекулу N_2, естественно предположить, что из 14 электронов лишь 6 электронов (по три от исходных атомов) образуют молекулярную обо-

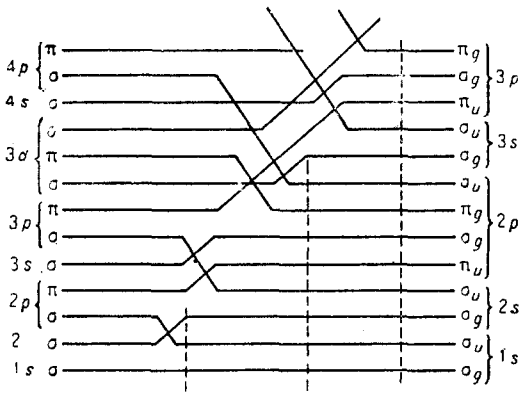
лочку, в то время как остальные 8 электронов поровну распределяются между ядрами, образуя их K- и L_1-слой.

В молекулярной теории дело осложняется тем, что распределение электронов на атомные и молекулярные зависит от расстояния. При сближении ядер происходит разрушение атомных слоев и атомные электроны переходят на молекулярные орбиты.

Уравнение (3.1) не разделяется в эллиптических координатах. Поэтому мы не можем ввести эллиптических квантовых чисел, и нам лишь остается описать терм в двух крайних случаях: $R=0$ и $R=\infty$. В первом случае мы получим водородоподобный атом с некоторым значением момента количества движения l. При раздвигании ядер этот момент заквантуется в направлении оси молекулы со значениями компонента.

$$\Lambda = 0, 1, 2, \ldots$$

Простой расчет показывает, что энергия молекулярных состояний расположится в том же порядке. Перейдем к случаю $R=\infty$. Удалим ядро b в бесконечность. Мы получим опять водородоподобный атом, причем при больших значениях R электрон сможет быть как у ядра a, так и у ядра b, в результате чего получится расщепление состояния на „без узла“ и „с узлом“. Расположим состояния в порядке возрастания энергии для случаев $R=0$ и $R=\infty$. Возникает вопрос о том, какие термы переходят друг в друга при изменении R. Здесь нам приходит на помощь закон сохранения узлов, который мы подробно разобрали на случае молекулы H_2^+. Четные термы могут перейти только в четные. Мы получаем следующую схему. Заметим, что взаимное расстояние термов совершенно не нашло себе отражение в нашей схеме. Она похожа на схему электропроводки, которую составляют, если нужно указать, какие пункты прибора соединены проводкой и их взаимное расстояние не имеет никакого значения. Однако уже эта грубая схема даст нам возможность усмотреть все известные закономерности в молекулах от H_2 до Ne_2 . . .



Соответствие термов для $R=0$ и $R=\infty$

Рис. 5.

Приступим к построению системы молекул. Каждая черта схемы символизирует молекулярную орбиту. На σ-орбитах может помещаться не больше двух электронов (принцип Паули). На π-, δ- и т. д. орбитах, которые дважды вырождены ($\pm\lambda$), могут поме-

ститься четыре электрона. Мы будем иметь слои, состоящие из двух и четырех электронов.

1-й электрон помещается на σ_g-орбите, будет вяжущим. Молекула H_2^+.

2-й электрон помещается на σ_g-орбите, будет вяжущим. Молекула H_2. Энергия связи H_2 больше энергии H_2^+, как и следует ожидать.

3-й электрон помещается на σ_u-орбите, будет разрыхляющим. Молекула He^+. Два вяжущих электрона и один разрыхляющий все же дают некоторую связь. Молекулу He_2^+ наблюдал спектроскопически Вейцель.

4-й электрон помещается на σ_u-орбите. Получим „молекулу" гелия He_2. Поскольку имеем два вяжущих и два разрыхляющих электрона, химическая связь отсутствует.

Продолжая заполнять уровни нашей молекулы, получим Li_2 с электронной конфигурацией $\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2$. Мы имеем четыре вяжущих и два разрыхляющих электрона. Для больших расстояний между ядрами естественно считать, что лишь внешние σ_g-электроны являются молекулярными электронами, а внутренние остаются у своих ядер. Имеем следующее обозначение для конфигураций Li_2:

$$\frac{R\text{-мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2}, \qquad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,\sigma_g^2}.$$

В последнем случае Li_2 является гомологом H_2.

Be_2. Электронная конфигурация: Be_2 является гомологом He_2.

$$\frac{R\text{-мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\sigma_u^2}, \qquad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,\sigma_g^2\,\sigma_u^2}.$$

B_2. Электронная конфигурация:

$$\frac{R\text{-мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\pi_u^2}, \qquad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,\pi_u^2}.$$

Имеем излишек в два вяжущих электрона. Молекула B—B. Такая молекула спектроскопически не обнаружена.

Мы можем сравнительно легко возбудить атом B. В этом случае конфигурация будет:

$$B_2.\quad \frac{R\text{-мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4}, \qquad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4}$$

Имеем излишек в шесть вяжущих электронов. Молекула B≡B.

Возможно, что в силу взаимодействия электронов состояния B—B и B≡B почти вырождены или даже B≡B лежит ниже, чем B—B. В этом случае мы сталкиваемся с наличием „дырки" в молекулярном слое, аналогичной „дырке" в атомарном слое, вызывающей напр. вставку элементов ряда железа и нарушение плавного хода в периодической системе элементов.

C_2. Электронная конфигурация:

$$\frac{R\text{ мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\pi_u^4}, \quad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,\pi_u^4}.$$

Излишек в четыре вяжущих электрона. Молекула C = C.

C_2. Соединение двух возбужденных атомов C дает:

$$\frac{R\text{-мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^1\,\pi_u^4\,\sigma_g^2}, \quad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2}.$$

Излишек в восемь вяжущих электронов. Молекула C≡C.

Сказанное с B дословно относится и к C. Во всяком случае, состояния C≡C и C = C энергетически очень близки.

N_2. Электронная конфигурация:

$$\frac{R\text{ мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2}, \quad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)\,(2\,s)^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2}.$$

Излишек в шесть вяжущих электронов. Молекула N≡N.

O_2. Электронная конфигурация:

$$\frac{R\text{-мало}}{\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\sigma_u^2\,\pi_u^2\,\sigma_g^2\,\pi_g^2}, \quad \frac{R\text{-велико}}{(1\,s)^2\,(1\,s)^2\,(2\,s)^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2\,\pi_g^2}.$$

Излишек в четыре вяжущих электрона. Молекула O_2.

Характерным для молекул O_2 является, что последний π_g-слой, в котором имеют место четыре электрона, не заполнен. Оба π-электрона имеют поэтому возможность разместиться на **различных** орбитах π-слоя молекулы.

Мы имеем следующие состояния молекулы (см. стр. 51—52):

$$\Lambda = 2, \quad S = 0 \quad {}^1\Delta\text{-терм},$$

$$\Lambda = 0, \quad S = 0\ 0 \quad {}^1\Sigma\text{-терм},$$

$$\Lambda = 0, \quad S = 1\ 1 \quad {}^3\Sigma\text{-терм}.$$

Самый низкий терм будет ${}^3\Sigma$-терм. Этим объясняется парамагнетизм кислорода. Любопытно отметить, что незаполненный слой мы имеем у молекулы B — B.

Но она, видимо, очень неустойчива и до сих пор не обнаружена.

Аналогично получаем электронные конфигурации для F_2 и Ne_2.

F_2. Имеем излишек в два вяжущих электрона. Молекула F_2.

Ne. Вяжущие и разрыхляющие электроны уравновешивают друг друга. Химическая связь невозможна.

У молекул Na_2, P_2, S_2, Cl_2 повторяется все то же самое, что сказано до сих пор, и мы разбора приводить не будем.

Заметим, что по молекулярной теории, благородные газы инертны не принципиально, как в теории Гейтлера-Лондона, а потому что энергетический баланс примерно сводится к нулю. Вопрос о том, насколько сильна связь или отталкивание, нельзя решить, не учитывая энергетические условия в молекуле. Тем более удивительно, что эта грубая схема оказывается уже достаточной, чтобы объяснить многообразие фактов, в то время как в теории спинвалентности — в каждом отдельном случае надо произвести расчет. Кроме того, молекулярная теория дает возможность судить о том, как повышается или понижается химическая связь при возбуждении молекулы. В этом ее большое преимущество.

5. Молекулы с различными ядрами

Мы обобщили наш метод на случай двухатомных молекул с различными ядрами. Уравнение нашей проблемы будет:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta\psi - V(r_a) - U(r_b)\right\}\psi = E\psi, \tag{5.1}$$

где U и V — две различные потенциальные функции. Проблема уже не будет иметь симметрии относительно ядер. Будем искать решение в виде:

$$\psi = au(q) + bv(q), \tag{5.2}$$

где $u(q)$ и $v(q)$ являются решениями уравнений:

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta - U\right\}u = E_0 u, \tag{5.3}$$

$$\left\{-\frac{1}{2}\Delta - V\right\}v = E_0 v.$$

Мы предполагаем таким образом, что оба состояния u и v отдельных атомов имеют, по крайней мере приближенно, одно и то же значение энергии E_0.

Подставим (4.2) в (4.1) и получим, воспользовавшись (4.3)

$$aE_0u - bE_0v - aVu - bUv = aEu + bEv.$$

Помножив обе части скалярно сперва на u, потом на v, получим:

$$\begin{aligned} &a\{(E_0-E)-V_{11}\}-bU_{12}=0 \quad V_{11}=\int uVud\tau, \quad U_{12}=\int uUv\,d\tau \\ &aV_{21}-b\{(E_0-E)-U_{22}\}-V_{21}=\int vVud\tau, \quad U_{22}=\int vVud\tau. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Здесь мы сделали упрощающие выкладки предположения, что оба ядра находятся на таком расстоянии друг от друга, что обе функции практически ортогональны, т. е. $\int uvd\tau \to 0$.

Из (4.4) получаем для $E_0 - E$ следующие два значения:

$$\begin{aligned} E_0 - E_+ &= -\frac{v_{11}+U_{22}}{2} + \sqrt{(v_n - U_{22})^2 + 4U_{12}V_{21}}, \\ E_0 - E_- &= -\frac{V_{11}+U_{22}}{2} - \sqrt{(V_{11} - U_{22})^2 + 4U_{12}V_{21}}. \end{aligned} \tag{5.5}$$

Мы видим, что оба корня вещественны, если только U_{12} и V_{21} имеют одинаковый знак. Зная корни, мы легко можем определить отношение b/a, получим:

$$\left(\frac{b}{a}\right)_+ = \frac{E_0 - E_+ - V_{21}}{u_{12}}, \quad \left(\frac{b}{a}\right)_- = \frac{E_0 - E_- - V_{21}}{u_{12}}.$$

Легко видеть, что эти оба числа имеют различные знаки. Поэтому мы получаем следующий результат: молекулярное состояние электрона будет описываться функцией вида:

$$u + \lambda v \text{ или } u - \mu v,$$

где λ и μ — два положительных числа, определяемых из векового уравнения (4.4). Легко видеть, что при $U(r) = V(v)$ мы получим $\lambda = \mu$, т. е. случай одинаковых ядер.

Молекулярные состояния описываемых функций $u + \lambda v$ не имеют узла между ядрами, их мы, следуя Герцбергу, называем вяжущими. Состояния описываемых функций $u - \mu v$ имеют узел между ядрами, их мы назовем разрыхляющими.

Изложенное дает нам возможность понять, что молекулы с различными ядрами, но одинаковым числом электронов, обладают сходными физическими свойствами и аналогичными спектрами.

Например, CO и N_2 оба содержат по 14 электронов. Они обладают похожими физическими свойствами (температура плавления, кипения). Они имеют равный эффективный диаметр при прохождении электронов, что указывает на одинаковую электронную структуру.

Спектроскопически известны целый ряд молекул с 13 электронами CN, N_2^+ BO, CO^+. Как и следует ожидать, все они имеют аналогичный спектр.

Молекулами с 12 электронами являются C_2 и BN. Оба вещества кристаллизируются в графитной решетке, что указывает на общую электронную структуру.

6. Многоатомные молекулы

При переходе к многоатомным молекулам нужно строго различать случай, когда ядра расположены на одной прямой, от случая, когда они расположены в пространстве. Первый случай принципиально мало отличается от случая двухатомных молекул. Компонент момента количества движения остается интегралом движения и понятие об σ-, π-, δ-электронах сохраняет свой смысл. Мы разберем здесь несколько примеров многоатомных молекул с тем, чтобы объяснить с точки зрения теории некоторые свойства молекул, известных из опыта.

Простейшей (неустойчивой) многоатомной молекулой является модель из трех атомов водорода, разобранная Лондоном. На ней мы можем изучать важное явление насыщения валентных сил: два атома соединенных в молекулу, отталкивают третий атом.

Уравнение для молекулярной орбиты будет:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_c} \right\} \psi = E\psi, \tag{6.1}$$

где r_a, r_b, r_c обозначает расстояние электрона от трех протонов. Как и в случае двухатомных молекул, мы будем приближать

молекулярную функцию при помощи функций трех атомов φ_a, φ_b, φ_c:

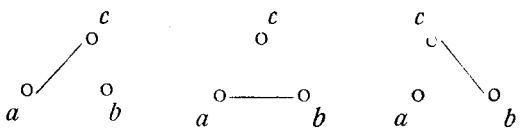
$$\psi_1 = \alpha\varphi_a + \beta\varphi_b + \gamma\varphi_c, \tag{6.2}$$

где числа α, β, γ (вернее их отношение) определяются из векового уравнения при помощи метода возмущений. Мы будем иметь одну функцию, у которой все числа α, β, γ — положительны. На описываемой этой функцией молекулярной орбите разместятся два из трех электронов. Третий электрон не может уже поместиться на вяжущей орбите и попадет на разрыхляющую, описываемую функцией, у которой по крайней мере одно из чисел α, β, γ отрицательно:

$$\psi_2 = \alpha'\varphi_a + \beta'\varphi_b - \gamma'\varphi_c. \tag{6.3}$$

При какой из функций стоит отрицательный коэфициент, зависит от конфигурации атомов, так как числа α, β, γ зависят от расстояний r_{ab}, r_{ac}, r_{bc}.

Мы видим, что в нашей проблеме участвуют две вяжущих и один разрыхляющий электрон. Возникает вопрос, какой из возможных валентных схем:



соответствует состоянию нашей молекулы, когда два электрона находятся на орбите ψ_1 и один на орбите ψ_2?

Вспомним, что оба состояния системы ψ_1 и ψ_2 при бесконечном расстоянии между ядрами соответствуют одному и тому же состоянию энергии — энергии трех атомов водорода. Поэтому мы в праве при большом расстоянии брать линейные комбинации обоих состояний:

$$\begin{aligned} \psi_s &= \lambda\psi_1 + \mu\psi_2 = (\lambda\alpha + \mu\alpha')\varphi_a + (\lambda\beta + \mu\beta')\varphi_b + (\lambda\gamma - \mu\gamma')\varphi_c \\ \psi_a &= \lambda\psi_1 - \mu\psi_2 = (\lambda\alpha - \mu\alpha')\varphi_a + (\lambda\beta - \mu\beta')\varphi_b + (\lambda\gamma + \mu\gamma')\varphi_c \end{aligned} \tag{6.4}$$

и выбрать λ и μ так, чтобы приблизительно равнялось:

$$\begin{aligned} \lambda\psi_1 + \mu\psi_2 &\approx a\varphi_a + b\varphi_c, \\ \lambda\psi_1 - \mu\psi_2 &\approx c\varphi_c. \end{aligned} \tag{6.5}$$

Мы будем иметь состояние, соответствующее валентной схеме: a — b c —. Электроны атомов a и b устанавливают связь, электрон атома c остается у своего ядра. Мы видим, что валентное состояние есть суперпозиция двух состояний электрона, из которых одно вяжущее, а другое разрыхляющее. Функции (ψ_s, ψ_a), в сово-

купности своей описывающие чистое валентное состояние, будут лишь только в том случае хорошими приближениями, если оба состояния ψ_1 и ψ_2 не слишком удалены друг от друга.

Мы встречаемся в молекулярной теории многоатомных молекул с тем же самым явлением „прыгающей" валентности, как и в теории спиновой валентности. Здесь мы непосредственно имеем дело с энергетическими функциями ψ_1 и ψ_2, из которых путем линейной комбинации строятся валентные функции. В теории спинвалентности, наоборот, мы исходим из валентных функций, и строим из них путем линейной комбинации энергетические.

В многоатомной молекуле естественно говорить о локализированной связи между атомами a и b в том случае, если молекулярная функция может быть представлена в виде:

$$\psi = a\varphi_a + b\varphi_c$$

Насколько такая функция описывает молекулярную орбиту, зависит от того, как расположены остальные атомы. Если они все далеко от a и b, то очевидно, мы имеем допустимое приближение. При приближении других атомов к состоянию ψ примешиваются состояния этих атомов и происходит то „перепрыгивание валентности", которое так характерно для всей квантовой химии.

Из многоатомных молекул коснемся специально гидридов. Вследствие малости ядер H, можно себе в первом приближении представлять H включенным в ядро соседнего атома и рассматривать появление нового центра как возмущение:

CH	изоэлектронен	N,
CH_2	„	O,
CH_3	„	F,
CH_4	„	Ne,

а потому их электронную структуру можно рассматривать как возмущенную электронную структуру соответствующих атомов. С этой точки зрения интересны гидриды B:

BH	изоэлектронен	C.
B_2H_2	„	C_2,
B_2H_6	„	O_2,
C_2H_4	„	O_2,

Молекулы B_2H_2 неустойчивы, как и молекула C = C.

Поэтому две молекулы BH_3 друг друга притягивают, хотя они и по теории валентности насыщены.

Следует ожидать сходство в свойствах B_2H_6 и C_2H_4. В особен-

ности явление cis- и trans-изомерии у дериватов B_2H_6, подобно тому как мы это имеем у дериватов C_2H_4.

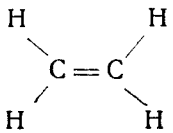
В своих работах о многоатомных молекулах Гунд показывает, что с точки зрения молекулярной теории можно объяснить также и явление направленной валентности (треугольная форма H_2O, пирамидальная NH_3 и т. д.). Явление направленной валентности подробно разработано в теории Паулинга и Слатера. Не имея возможности входить здесь в рассмотрение этой теории, мы не можем касаться здесь взглядов Гунда, поскольку мы нуждались бы в сопоставлении с результатами Паулинга.

Мы закончим наш обзор толкованием явления cis- и trans-изомерии, показывающему, насколько плодотворна излагаемая здесь теория.

7. Cis- и trans-изомерия

Мы покажем, следуя E. Huckel'ю, что молекулярная теория способна также объяснить наличие cis- и trans-изомеров. Рассмотрим типичный случай:

Для того чтобы перевести один изомер в другой, необходимо затратить известную энергию. Поэтому мы говорим, что радикал $\diagdown C = \diagup$ не обладает свободой вращения. Для того чтобы исследовать этот случай, представим себе, что молекула этилена



возникает из изоэлектронной молекулы типа $O = O$ путем действия на $O = O$ четырех положительно заряженных центров (ядер водорода), расположенных в плоскости чертежа. Мы имеем у $O = O$ два молекулярных π-электрона в наружном слое молекулы. Каждый из них описывается функцией вида $\psi(r_1, z_1)e^{\pm i\varphi}$. Двойной знак у φ поставлен вследствие вырожденности π-состояния. Включим возмущение, происходящее от четырех водородных ядер. Это возмущение нарушит свободное вращение нашей системы и вырожденный π-терм расщепится на два терма. Мы должны ввести линейную комбинацию функций $\psi(r_1, z_1)e^{i\varphi}$ и $\psi(r_1, z_1)e^{-i\varphi}$. Вместо вращения вокруг оси должна быть симметрия относительно отображения в плоскости чертежа, т. е. при замене φ через $-\varphi$. То состояние, которое симметрично при отражении в плоскости,

обозначим π_+, антисимметричное через π_-. Очевидно, что мы получим следующие линейные комбинации:

$$\pi_+ = \psi(r_1 z_1) \cos \varphi, \quad \pi_- = \psi(r_1 z_1) \sin \varphi.$$

Мы имеем следующие функции для двух молекулярных электронов (в нулевом приближении без взаимодействия):

Состояние и функция	Энергия
$\pi_+(1)\pi_+(2)$,	$2\varepsilon_+$,
$\pi_-(1)\pi_-(2)$,	$2\varepsilon_-$,
$\pi_-(1)\pi_+(2)$,	$\varepsilon_+ + \varepsilon_-$,
$\pi_-(1)\pi_+(1)$.	$\varepsilon_+ + \varepsilon_-$.

Последнее состояние вырождено. Мы образуем из него два состояния, симметричное и антисимметричное в электронах. Получим в нулевом приближении:

$$\pi_-(1)\pi_+(2) + \pi_-(2)\pi_+(1),$$
$$\pi_-(1)\pi_+(2) - \pi_-(2)\pi_+(1).$$

С этими функциями мы будем решать нашу задачу возмущения.

Мы имеем четыре функции для двух электронов, не взаимодействующие друг с другом, выбранных так, что при включении взаимодействия и возмущающего действия четырех ядер они давали наилучшее приближение. При включении взаимодействия электронов мы имеем энергию в первом приближении:

Состояние	Энергия
$\pi_+(1)\pi_+(2)$,	$2\varepsilon_+ + C_{++}$,
$\pi_-(1)\pi_-(2)$,	$2\varepsilon_- + C_{--}$,
$\pi_-(1)\pi_+(2) + \pi_-(2)\pi_+(1)$,	$2\varepsilon_+ + \varepsilon_- + C_{+-} + A_{+-}$,
$\pi_-(1)\pi_+(2) - \pi_-(2)\pi_+(1)$.	$2\varepsilon_+ + \varepsilon_- + C_{+-} - A_{+-}$,

где C означает кулоновское взаимодействие, а A обменное взаимодействие, как в обычной проблеме Гейтлера-Лондона. Не имея точных выражений для функций $\psi(r_1 z_1)e^{\pm i\varphi}$, мы не можем точно вычислить все эти интегралы. Однако удается из общих соображений оценить их относительную величину. Оказывается

$$\pi_-\pi_- \text{ лежит ниже, чем } \pi_+\pi_+ \text{ - состояние,}$$

$$\pi_-(1)\pi_+(2) - \pi_-(2)\pi_+(1) \text{ лежит ниже, чем } \pi_-(1)\pi_+(2) + \pi_-(2)\pi_+(1) \text{ - состояние.}$$

Для того, чтобы решить, какой из термов $\pi_-(1)\pi_-(2)$ или $\pi_+(1)\pi_-(2) - \pi_+(2)\pi_-(1)$ лежит ниже, приходит на помощь физическое соображение. Первый терм симметричен в координатах, значит антисимметричен в спинах. Наоборот, второй симметричен в спинах. Если бы он был самым низким термом, то этилен по-

добно O_2 должен был бы быть парамагнитен. Следовательно, самый низший терм будет $\pi_-(1)\pi_-(2)$.

Повернем теперь плоскость ядер водорода на 90°. Поскольку при этом $\sin\varphi$ переходит в $\cos\varphi$, и наоборот, терм $\pi_-(1)\ \pi_-(2)$ переходит в терм $\pi_+(1)\pi_+(2)$. Но на это надо затратить энергию, равную разности термов

$$\pi_+(1)\pi_+(2) - \pi_-(1)\pi_-(2).$$

Мы видим, как сравнительно несложное рассуждение объясняет хорошо известный химикам факт cis- и trans-изомерии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hund F., Ztschr. f. Phys., **73**, **1**, 1931.
2. Hertzberg G., Ztschr. f. Phys, **57**, 601, 1929.
3. Mulliken, R. Phys. Rev. **33**, 730, 1929.

} Общая теория молекул.

4. Teller E., Ztschr. f. Phys.. **61**, 458, 1930.
5. Hylleraas E., Ztschr. f. Phys., **71**, 739, 1931.

} H_2 ион.

6. Hund E., Ztschr. f. Phys., **63**, 719, 1930.
7. Hückel E. Ztschr. f. Phys., **60**, 423, 1930.

} H_2 двойная связь.

Обзорные статьи:

8. Herzberg G., Leipziger Vorträge 1931.
9. Hund F., Handbuch d. Physik, XXIV, 1933.
10. Mulliken R. Rev. of Modern Physics, 1931.