

естествознание

Г. ГЕЛЬМАН

**Квантовая
ХИМИЯ**



Г. Гельман

Классика и современность



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

естествознание

Г. ГЕЛЬМАН

Квантовая ХИМИЯ

Второе издание,
дополненное

С предисловием и комментариями
доктора физ.мат. наук *А. Л. Чугреева*
и дополнениями *Г. Гельмана* мл.



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2012

Классика и современность

УДК 530.145+541.1
ББК 24.5
Г32

Серия основана в 2003 г.

Гельман Г.

Г32 Квантовая химия / Г. Гельман ; с предисловием и комментариями доктора физ.-мат. наук А. Л. Чугреева и дополнениями Г. Гельмана мл. — 2-е изд., доп. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 533 с. : ил. — (Классика и современность. Естествознание).

ISBN 978-5-94774-768-3

Научное издание, написанное немецким автором с трагической судьбой в период его работы в СССР, куда он эмигрировал, спасаясь от фашистского режима. Впервые этот основополагающий труд был опубликован на русском языке в 1937 г. (М.: ОНТИ НКТП СССР). Настоящее издание дополнено биографическим очерком, написанным сыном автора, а также некоторыми комментариями редактора, учитывающими современное состояние науки.

Для научных сотрудников, аспирантов и студентов вузов.

УДК 530.145+541.1
ББК 24.5

Первый тираж издания осуществлен при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 06-03-46016

Научное издание

Серия: «Классика и современность. Естествознание»

Гельман Ганс

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *А. М. Садовским* в пакете L^AT_EX 2_ε

Подписано в печать 15.09.11. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 43,55. Тираж 700 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ISBN 978-5-94774-768-3

© БИНОМ. Лаборатория
знаний, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора переиздания	3
Биографический очерк	5
Предисловие	17
Глава I. Статистическая теория	19
§ 1. Введение	19
§ 2. Некоторые сведения о природе химических сил.	20
§ 3. Введение в статистический метод. Принцип Паули	26
§ 4. Кристаллическая решетка металлов	31
§ 5. Теория Томаса–Ферми	35
§ 6. Решение вариационных задач по способу Ритца	43
§ 7. Теория возмущений	49
§ 8. Валентные электроны в статистической теории	53
§ 9. Наглядное истолкование химических сил.	57
Литература	62
Глава II. Уравнение Шредингера	64
§ 10. Уравнение Шредингера для одного электрона	64
§ 11. Свободно движущийся электрон.	69
§ 12. Прохождение через потенциальный барьер (туннельный эффект).	72
§ 13. Потенциальный ящик	78
§ 14. Уравнение Шредингера в сферических координатах	88
§ 15. Ротатор	92
§ 16. Обобщенный атом водорода	95
§ 17. Периодическая система.	101
Литература	107
Глава III. Математический аппарат квантовой механики	109
§ 18. Общее уравнение Шредингера	109
§ 19. Ортогональные системы собственных функций	112
§ 20. Разложение по собственным функциям. Матрицы	115
§ 21. Переход от задачи многих электронов к задаче одного электрона.	116
§ 22. Вычисление возмущений (без вырождения)	119
§ 23. Вычисление возмущений с вырождением	122
§ 24. Физическое значение коэффициентов и элементов матриц	124
§ 25. Вычисление возмущений с амплитудами, меняющимися во времени	125
§ 26. Пример квантовомеханического запрета перехода (орто- и параводород)	130
Литература	134
Глава IV. Химическая связь как проблема одного электрона	135
§ 27. Ион H_2^+	135
§ 28. Молекула водорода H_2	143
§ 29. Несимметричная двухатомная молекула	146
§ 30. Схема валентности для гомеоплярных двухатомных молекул	149
§ 31. Многоатомные молекулы.	154
§ 32. Валентная система в органической химии	159
§ 33. Проблема свободного вращения	166
Литература	171
Глава V. Ван-дер-ваальсовы силы	173
§ 34. Поляризуемость атома водорода	173
§ 35. Силы, действующие между двумя удаленными атомами водорода.	178
§ 36. Произвольный атом или молекула в однородном поле.	182
§ 37. Энергия твердого диполя, вращающегося в электрическом поле.	191

§ 38. Ван-дер-ваальсово взаимодействие произвольных молекул	194
§ 39. Аддитивность дисперсионных сил.	200
§ 40. Ван-дер-ваальсовы силы в газах.	202
§ 41. Применение ван-дер-ваальсовых сил в теории кристаллической решетки	205
§ 42. Теория сил адсорбции.	210
§ 43. Границы приложимости закона $\frac{1}{r^6}$ для межмолекулярных сил	212
§ 44. Силы, заметные на еще больших расстояниях между возбужденными молекулами.	216
Литература	218
Глава VI. Вариационный метод	220
§ 45. Вариационный принцип и уравнение Шредингера	220
§ 46. Вариационный метод в применении к одному или двум электронам в центральном поле	223
§ 47. Применение вариационного метода к более тяжелым атомам.	230
§ 48. Поляризуемость по вариационному методу	232
§ 49. Дисперсионные силы по вариационному методу	239
§ 50. Проблема двух центров.	243
§ 51. Метод Хартри–Фока	248
§ 52. Комбинированный приближенный способ расчета энергии в задаче многих электронов	254
§ 53. Применение комбинированного приближенного метода.	258
§ 54. Резонанс типов валентности	262
Литература	270
Глава VII. Общая теория возмущения многоэлектронной задачи	274
§ 55. Молекула H_2 по Гайтлеру и Лондону	274
§ 56. Некоторые сведения о спине, принципе Паули и антисимметрии	281
§ 57. Оператор перестановки	286
§ 58. Введение спин-амплитуд	289
§ 59. Спин-инварианты.	293
§ 60. Общая теория возмущений многоэлектронной задачи.	297
§ 61. Вывод уравнений возмущения для валентных электронов (без учета остовов)	302
§ 62. Влияние замкнутых оболочек.	308
§ 63. Улучшенный учет влияния атомных остовов.	313
§ 64. Задачи двух–четырёх электронов	316
§ 65. Проблема шести электронов	321
§ 66. Молекулы NH_3 и NH	324
Литература	332
Глава VIII. Приближенные методы и применения теории многоэлектронной задачи.	335
§ 67. Локализация валентностей при прочной межатомной спиновой связи	335
§ 68. Прочная внутриатомная спиновая связь.	341
§ 69. Пределы применения различных приближенных методов	349
§ 70. Нелокализованные валентности бензола	354
§ 71. Ориентировочные сведения о валентных состояниях атома, содержащего s - и p -электроны	356
§ 72. Расчет валентных состояний p^2 , p^3 , p^4 с помощью спектральных данных	360
§ 73. Валентные q^4 -состояния атома C и более тяжелых атомов и ионов.	368
§ 74. Количественная теория локализованных p -валентностей.	378
§ 75. Количественная теория локализованных q -валентностей.	385
§ 76. Схема (расчета) энергии связи $\langle v \rangle$ органической химии	393

§ 77. Систематический расчет возмущений при наличии орбитальных вырождений	399
Литература	409
Глава IX. Движение атомов и их взаимодействие	412
§ 78. Запрет пересечения термов	412
§ 79. Адиабатические и диабатические движения атомов при классическом рассмотрении ядер	418
§ 80. Волново-механическая теория движения ядер в отсутствие процессов перехода	423
§ 81. Двухатомная молекула как негармонический осциллятор	428
§ 82. Теория энергии активирования химических реакций	441
§ 83. Абсолютные значения скоростей реакций при классическом рассмотрении движения ядер	451
§ 84. Туннельный эффект при адиабатических реакциях	460
§ 85. Адиабатическое и диабатическое движения атомов при волново-механическом рассмотрении ядер	469
Литература	477
Глава X. Математическое дополнение	480
§ 86. Системы координат	480
§ 87. Основные интегралы с экспоненциальной функцией	483
§ 88. Интегралы задачи одного центра	495
§ 89. Интегралы задачи двух центров в проблеме одного электрона	498
§ 90. Взаимодействие двух облаков зарядов в задаче двух центров	503
Литература	509
Дополнение	511
§ 91. Обмен в случае плоских волн	511
§ 92. Улучшенные выражения для потенциальной энергии атома Томаса–Ферми	515
§ 93. Поправки на кинетическую энергию в теории Томаса и Ферми	520
§ 94. Теория металлической связи	522
Дополнительная литература	527

*Уважение к минувшему — вот черта,
отличающая образованность от дикости.*

А. С. Пушкин

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕИЗДАНИЯ

«Квантовая химия» Ганса Гельмана — классический основополагающий труд по этой научной дисциплине. Автор написал эту книгу после отъезда из гитлеровской Германии, в период своей работы в Научно-исследовательском физико-химическом институте (НИФХИ) им. Л. Я. Карпова. Книга была издана в ОНТИ НКТП СССР (Москва) в 1937 г. и открывала серию «Физика в монографиях», выходившую под редакцией С. И. Вавилова, И. Е. Тамма и Э. В. Шпольского. В настоящее время большинство экземпляров этого тиража утрачено и монография практически недоступна для читателя.

Ганс Гельман внес основополагающий вклад в становление нового направления теоретической науки — квантовой химии. И это особенно удивительно, если учесть, что его жизнь трагически оборвалась очень рано. В книге отчетливо показаны возможности, которые открывает квантовая механика при рассмотрении теоретических проблем химической науки. По существу книга содержит все основные физические результаты (на время ее опубликования) и в исходной форме — основные методы исследования, относящиеся к теории электронного строения молекул, многократно переоткрытые в последующие годы. Автор дает последовательное изложение статистической теории многоэлектронных систем: основы теории функционала плотности, вариационный принцип, теорема Гельмана–Фейнмана, вириальная теорема, методы теории возмущений применительно к проблеме химической связи, валентность — все эти фундаментальные аспекты теоретической химии подробно анализируются в книге. Соотношения между современными представлениями и результатами Гельмана детально обсуждаются в статьях профессора В. Х. Е. Шварца с соавторами.¹⁾

В силу особенностей современного вузовского образования студенты даже очень авторитетных университетов нередко получают необходимые теоретические представления и навыки применения расчетных методов в современной науке, в частности по квантово-химическим расчетам, из инструкций к программному обеспечению. В этой же книге исследование электронного строения молекул и твердых тел основано на физических принципах. Именно поэтому в ней найдут для себя много интересного и студенты, и аспиранты, и преподаватели, и, конечно же, многие научные сотрудники, которые разрабатывают и используют методы моделирования молекулярной структуры, а также все

¹⁾ W. H. E. Schwarz, et al., Bunsen-Magazin, 1999 (1) 10–21; (2) 60–70.

химики, которые ощущают потребность в рациональном осмыслении колоссального экспериментального материала.

Хочется обратить особое внимание специалистов на то, что в книге содержится огромное количество идей и квантово-химических результатов, которые до сих пор еще не нашли применения при разработке программного обеспечения соответствующих расчетных методов. Редактором переиздания сделаны примечания, характеризующие современное состояние обсуждаемых проблем, особенно по тем разделам, которые не отражены в упоминавшейся статье проф. Шварца (гибридизация, обоснование аддитивных схем).

Следует подчеркнуть, что русский текст книги не является авторизованным: уровень владения русским языком не позволял Гельману редактировать перевод (по действующим в то время нормам любой научный результат, полученный в СССР, следовало публиковать в первую очередь на русском языке). В 30-е г.г. в работе над книгой принимали участие три переводчика, что привело к определенной несогласованности терминологии и размерностей физических величин в разных частях текста.

При подготовке монографии к переизданию очевидные опечатки и ошибки исправлены без дополнительных комментариев; были также учтены исправления, сделанные автором в издании 1938 г. на немецком языке. Редакторские уточнения в тексте выделены угловыми скобками. Орфография и транслитерация приведены в соответствие с современными нормами языка, размерности физических величин унифицированы.

Настоящее издание рассчитано на специалистов в области теоретической химии и смежных областях, таких как спектроскопия, науки о материалах, молекулярная физика и т. д., а также студентов и аспирантов, обучающихся по этим направлениям. Особенно интересна книга будет тем, кто, имея начальные представления о квантовой химии на уровне пользователя программного обеспечения, хотел бы получить более глубокое понимание фундаментальных понятий и физических принципов, лежащих в ее основе.

В заключение хочу искренне поблагодарить Ганса Гельмана младшего за понимание и терпение, профессора, д-ра В. Х. Е. Шварца (Зиген) за внимание и поддержку, приват-доцента, д-ра Дирка Андрэ (Билефельд-Берлин) за предоставление копии немецкого издания книги 1938 г. с отмеченными опечатками, к. х. н. И. К. Воронцову за предоставление сканов русского издания книги.

*А. Чугреев
Москва-Аахен*

БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Меня попросили написать о жизни моего отца Ганса Гельмана, об основных вехах его биографии и научной деятельности. Это нелегко по ряду причин, из которых главная — трагичность его судьбы, судьбы человека, беззаветно влюбленного в науку, особенно в ту ее область, в которой он успел за свою короткую жизнь многого достичь. Его жизнь трагически оборвалась 29 мая 1938 г., когда ему было всего 34,5 года (автору этих строк тогда было 8,5 лет). Я постараюсь дать правдивую, основанную на фактах картину жизни и научной деятельности (в весьма ограниченных рамках моей компетентности) Ганса Гельмана.

Ганс Гельман родился 14 октября 1903 г. в немецком городе Вильгельмсгафен. Его отец, Густав Гельман, служил в военном флоте и происходил из многодетной (4 сына и дочь) крестьянской семьи, жившей в деревне в Вестфалии и занимавшейся выращиванием и первичной обработкой льна. Мать,



Родители Г. Гельмана с сыном Гансом и дочерью Гретой

Герминия Гассе, была домохозяйкой. Кроме сына Ганса у них была дочь Грета, на два года младше брата. В 1912 г. мать овдовела и дети остались без отца: кормилец семьи погиб в уличной катастрофе. С этих пор забота о двух детях легла на плечи матери. Она самоотверженно работала, открыв скромную столовую, чтобы прокормить семью и, конечно, чтобы сын Ганс мог учиться, закончить гимназию, так как его любознательность и трудолюбие проявились рано, и учителя гимназии очень ценили эти его качества. Сохра-

нилось полное самых теплых слов письмо директора гимназии в больницу заболевшему «моему дорогому лучшему ученику». Любовь и глубокую благодарность к матери Ганс сохранил навсегда. Одним из подтверждений является посвящение на первой странице этой книги. Подрабатывал молодой гимназист, сопровождая гостей Зауерланда по живописным окрестностям и рассказывая им о достопримечательностях этих мест. Несмотря на большую занятость, молодой Ганс находил время для спортивных увлечений. Это были сначала лыжи и шахматы, а позднее, когда он начал зарабатывать достаточно денег, — мотоцикл. С последним связана и травма, последствие аварии — небольшой шрам на лице.¹⁾ Ранней весной 1922 г. Ганс Гельман блестяще закончил гимназию в Вильгельмсгафене. В это трудное в экономическом плане время надо было освоить ремесло, приносящее доход, поэтому в течение полугода молодой абитуриент работает подручным в механической мастерской. Осенью 1922 г. он поступает в Штуттгартский университет на электротехнический факультет. Но уже в следующем, весеннем, семестре он переводится на более



Брат и сестра в детстве

привлекательную для него специальность «техническая физика». Свою учебу он частично оплачивает, работая в мастерских и лабораториях на верфях родного города. Прочувшись четыре семестра, Ганс Гельман берет отпуск, работает в качестве репетитора с учениками и основательно готовится к сдаче экзамена (преддиплом) по физике. В летнем (весеннем) семестре 1925 г. молодой студент

¹⁾ В изданной в 1989 г. книге «Квантовый возраст» (М.: Наука) ее автор, госпожа М. П. Кемоклидзе, необоснованно утверждает, что Ганс Гельман был заядлым дуэлянтом и что шрам на лице — последствие одного из таких столкновений. В этой же книге на с. 136 о Гансе Гельмане сообщается еще ряд небылиц.

слушает лекции по физике в университете г. Киля, где он впервые знакомится с теорией химической валентности на лекциях профессора Косселя. Но главной целью этого полугодия была работа в качестве помощника в лаборатории экспериментальной физики, руководимой профессором Цаном. Тема работы была предложена и финансировалась министерством ВМФ и Немецким исследовательским обществом. Работа заключалась в измерениях диэлектрических постоянных хорошо проводящих водных растворов солей в зависимости от частоты электрического поля. Работы Гельмана в эти и последующие (с 1925 по 1934) годы совпадают с бурным развитием теории сильных электролитов благодаря исследованиям других ученых. Распределение зарядов в ионном облаке и их рекомбинация определяют диэлектрическую постоянную как функцию концентрации электролита и частоты электрического поля. Выполненные в это время Гельманом экспериментальные работы отличаются тщательностью и эффективностью методов. Позднее, в Ганновере, Гельман продолжит эти исследования, но уже с точки зрения квантовой химии. Образцовыми были и разработанные им методы измерений. В науку вошел метод Гельмана по определению зависимости диэлектрических постоянных от частоты.



Брат и сестра в школьные годы

Последующие семь семестров Гельман вновь слушает в Штуттгарте лекции ряда ученых, среди них профессора Эвальд, Регенер, Фус. Очевидно, эти лекции, темами которых не могли не быть последние достижения квантовой механики, решающим образом повлияли на выбор Гельманом области научных исследований. Весной 1927 г., после кратковременного обучения в Берлине у Отто Гана и Лизы Мейснер, Гельман представляет дипломную работу по теме «Радиоактивные препараты для физических исследований». После этого он работает ассистентом у выдающегося экспериментатора Эриха Регенера, у которого он в мае 1929 г. выполнил дипломную работу на тему «Появление ионов при распаде озона и ионизация стратосферы». И эта работа отличалась особой тщательностью сложных лабораторных экспериментов. В семье Регенеров, где нередко были приемы, Ганс Гельман познакомился со своей будущей супругой, приемной дочерью хозяина дома, Викторией Бернштейн, которая

[. . .]

*Посвящаю
дорогой матери*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга является попыткой заполнить имеющийся пробел в литературе. Этим сразу же определяется материал книги. Так, все области, относящиеся к квантовой химии в широком смысле слова, по которым уже имеется обзорная литература, здесь только слегка затронуты. Сюда относится вся теория гомеоплярной связи, вопросы построения Периодической системы Менделеева и в особенности теория молекулярных спектров. Точно так же в малой мере затронута здесь теория металлической связи и совсем не затронута химия ядра.

Тем не менее объем книги превысил первоначально задуманный. Это отчасти вызвано тем, что книга ставит целью одновременно выполнить два назначения: служить и руководством, и учебником, доступным и для таких читателей, у которых предполагается только знание дифференциального и интегрального исчисления. Весь математический аппарат, выходящий за пределы этих познаний, излагается в этой книге. Конечно, это можно было сделать, ограничиваясь сугубо необходимым материалом. Что касается общих основ квантовой теории, то здесь не дается систематического изложения, а излагается, по возможности в доступной форме, лишь то, что необходимо для химии.

Математические выкладки, необходимые для понимания квантовой химии, всюду приводятся со всеми подробностями, причем в отдельных случаях допущены даже повторения. При этом нигде не преследовалось достижение математического изящества, если последнее могло быть достигнуто лишь за счет элементарной доступности. Читателю предоставляется возможность на всем протяжении книги шаг за шагом проделать все математические выкладки, пользуясь лишь элементарными математическими средствами.

Для того чтобы книга могла служить также и справочным пособием, материал расположен таким образом, что каждая глава может быть прочитана почти независимо от других. Многочисленные ссылки на предшествующее и последующее изложение позволяют легко выделить из общего текста любую частную проблему квантовой химии и разобраться в ней. Окончательные формулы представлены в такой форме, чтобы они могли быть непосредственно использованы, чтобы ими мог воспользоваться как «рецептом» даже химик или физик, который не хотел бы углубляться в квантовую химию. Специалисту, работающему в данной области, принесут, надеюсь, пользу формулы, собранные в главе X, а также обширный литературный указатель с кратким перечислением содержания приводимой литературы.

Русский текст рукописи был готов в начале октября 1935 г. Развитие квантовой химии, последовавшее после того, нашло отражение в книге в том смысле, что были заполнены пробелы фактического характера и исправлены

отдельные места. В последней корректуре пополнена литература, приводимая в конце каждой главы, и дано краткое добавление, излагающее некоторые улучшения и новые результаты статистической теории.

Рукопись сокращенного и в связи с этим частично переработанного издания этой книги на немецком языке будет закончена в ноябре 1936 г. и издана в Вене.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность всем товарищам из Института им. Карпова за критические замечания и исправления, сделанные ими, особенно в связи с курсом лекций по квантовой химии, прочитанным мною в 1935–1936 гг.

Я должен также выразить благодарность переводчикам моей немецкой рукописи гг. И. Н. Головину, Н. Н. Туницкому и М. А. Ковнеру за выполненную ими работу, которая предъявляла повышенные требования к переводчикам. В самом деле, необходимо было перевести большое количество терминов, впервые появившихся в литературе за последние годы, причем отдельные термины впервые употреблялись в немецкой рукописи моей книги; требовалось найти для них подходящий русский термин.

При этом большую помощь оказал нам проф. Ю. Б. Румер, которому я выражаю благодарность также и за просмотр всей работы.

Наконец, особенную благодарность необходимо принести Л. А. Тумерману за тщательную редакцию русского текста; т. Тумерман указал мне на ряд неясностей и даже ряд ошибок, которые вкрались в немецкую рукопись.

Г. Гельман
Москва
23/X 1936 г.

Глава I

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

§ 1. Введение

Как известно, атомы состоят из электрически заряженных частей — положительных ядер и отрицательных электронов. Поэтому всякая теория взаимодействия между атомами, и в особенности теория химической валентности, должна исходить из учета электрических сил. Это уже давно удалось сделать в объяснении так называемых ионных или гетерополярных соединений; оказалось возможным подсчитать, например, теплоту образования чисто гетерополярных соединений или энергию ионов кристаллической решетки, учитывая только электростатические силы и вводя на основе опытов некоторую чуждую классической теории величину, а именно определенный объем иона или, для более точных расчетов, отталкивающую силу, растущую обратно пропорционально высшим степеням расстояния (Борн).

При этом в классическую теорию входят эмпирические константы — работа (энергия) ионизации и сродство к электрону, — которые не могут быть поняты на основе чисто электростатических представлений.

В тех случаях, когда этих данных не хватало, часто можно было еще достичь согласия с опытом, учитывая поляризуемость ионов и величину энергии поляризации.

Не говоря уже о том, что область применимости этих расчетов часто преувеличивали, нужно иметь в виду, что и принципиально невозможно с помощью одной электростатики объяснять химическую связь в случае гомеополярных соединений. Лишь волновая, или квантовая, механика дает нам средства для истолкования этих «неклассических» взаимодействий.

Прежде чем приступить к изучению методов волновой механики, попробуем ответить на вопрос: на чем основаны «новые» виды взаимодействий, впервые выдвинутые в квантовой теории. Мы увидим, что и без помощи теории Шредингера можно получить не только ответ на этот вопрос, но и качественные, а в некоторых случаях даже количественные данные о химических силах. Предвосхищая результаты изложения этой главы, можно сказать, что все «неклассическое» является в конце концов следствием существования кинетической энергии электронов при абсолютном нуле (Nullpunktsenergie), как того требует принцип Паули. Эта нулевая кинетическая энергия (порядок ее величины, как мы увидим, тот же, что и потенциальной энергии) удерживает электроны от падения на ядро, не дает благородным газам превратиться в комки атомов, которые соединялись бы без насыщения с колоссальной энергией связи.

Она является причиной возникновения отталкивающих сил между атомами благородного газа и (между) атомными остовами.¹⁾ Наличие нулевой энергии объясняет также притяжение друг к другу двух водородных атомов.

В общем случае, по классическому методу, электростатические силы, действующие, например, между двумя ионами, могут быть представлены производной $-\frac{\partial U}{\partial x}$ от потенциала U (здесь U — усредненная по всем электронам²⁾ взаимная потенциальная энергия ионов, а x — расстояние между ядрами).

Теперь к этому прибавляется нечто совершенно неклассическое, могущее быть понятым только статистически, а именно силы $-\frac{\partial T}{\partial x}$ (где T — средняя внутренняя кинетическая энергия атомов или ионов, т. е. кинетическая энергия электронов). Ясно, что если, например, при сближении двух атомов благородного газа кинетическая энергия их электронов возрастает (причина этого будет объяснена позже), то для сближения атомов необходимо затратить энергию. Но затрата энергии на сближение и означает возникновение сил отталкивания. Более тонкие исследования покажут, что так же как отталкивание между атомами благородных газов или (между) атомными остовами, при наличии валентных электронов, или так называемых незамкнутых оболочек, может возникнуть и притяжение, являющееся следствием уменьшения кинетической энергии электронов. Это и объясняет возможность гомеоплярного соединения.

Проявление подобных сил раньше никогда не учитывали. Это было просто непоследовательностью. При построении модели атома приходилось приписывать существенное значение кинетической энергии электронов, например, когда в модели атома Бора притяжение ядра уравнивалось центробежными силами. При соединении же атомов в молекулы изменений кинетической энергии принципиально не принимали во внимание, ограничиваясь только рассмотрением электростатических сил.

§ 2. Некоторые сведения о природе химических сил

Выше мы привели уже наиболее важные качественные результаты исследований, которым посвящена эта глава. В настоящем параграфе мы попробуем выяснить, к каким неизбежным изменениям классических представлений в сторону квантовой теории приводит факт существования термодинамически устойчивых атомов и молекул, построенных из заряженных материальных частиц. Прежде всего возникает вопрос: при каких условиях возможно равновесие между материальными точками, находящимися только под влиянием сил взаимодействия друг с другом. Центр тяжести системы мы считаем находящимся в покое. При этом мы предполагаем лишь, что система длительно занимает неизменный конечный объем вокруг центра тяжести. При выполнении этих условий можно

¹⁾ Атомным остовом, ради краткости, мы будем в дальнейшем называть образования типа атомов благородных газов, т. е. имеющие только замкнутые электронные оболочки, независимо от того, получены ли они отрывом валентных электронов или прибавлением электронов извне.

²⁾ По положениям всех электронов. — *Прим. ред.*

найти связь между средней кинетической и средней потенциальной энергиями системы, выражаемую в классической термодинамике теоремой вириала. Эту теорему легко получить, пользуясь основными уравнениями механики.

Пусть q_i какая-нибудь декартова координата частицы; p_i — соответствующий импульс, тогда ¹⁾

$$m_i \frac{dq_i}{dt} = m_i \dot{q}_i = p_i. \quad (2.1)$$

Полная кинетическая энергия системы

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{q}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i}. \quad (2.2)$$

Потенциальная энергия $U(\dots q_i \dots)$ зависит лишь от координат всех частиц. Основной закон Ньютона для каждой из координат дает:

$$k_i = m_i \ddot{q}_i = \dot{p}_i. \quad (2.3)$$

С другой стороны, силу можно вычислить, зная потенциальную энергию, по формуле

$$k_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i}. \quad (2.4)$$

Формулы (2.3)–(2.4) дают

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i}. \quad (2.5)$$

Из уравнений (2.1)–(2.2) тотчас же получаем, что

$$\dot{q}_i = -\frac{\partial T}{\partial p_i}. \quad (2.6)$$

Так как T не зависит от координат q_i , а U — от импульсов p_i , то, обозначая полную энергию $T + U$ через H , можем H подставить в правую часть равенств (2.5) и (2.6). Тогда получаем так называемые канонические уравнения механики:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (2.7)$$

Они имеют гораздо более общее значение, чем это кажется при данном элементарном выводе, проведенном нами для специальных координат и специальной функции H . Нам они понадобятся впоследствии. H как функцию от p и q называют функцией Гамильтона для данной системы, а любую пару переменных, удовлетворяющих уравнениям (2.7), «каноническими переменными».

Для поставленной нами задачи нужны будут только уравнения с (2.1) по (2.4). В замкнутой системе, предоставленной самой себе, средние значения любой характеризующей ее величины при стационарном состоянии остаются постоянными во времени. При этом совершенно безразлично, является ли наша система статистической совокупностью в термодинамическом смысле или, как, например, планетная система, может быть описана чисто механически. Для получения среднего значения в первом случае необходимо знать функцию распределения, показывающую, как часто встречаются различные численные значения усредняемой величины (§ 3). Во втором случае берут среднюю ве-

¹⁾ Точка над буквами означает полную производную по времени.

[. . .]