

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541

**АТОМЫ В МОЛЕКУЛАХ И КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКАЯ
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОНЯТИЙ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ**

В.М. Татевский

(кафедра физической химии)

В работе поставлены три основные задачи: 1. Последовательно и по возможности строго ввести в качестве дополнения к основным понятиям и положениям квантовой механики понятие об *атоме* в молекуле (молекулярном ионе, кристалле, макротеле). 2. Сделать введение и определение этого понятия как дополнительного к основам квантовой механики таким образом, чтобы на его основе можно было дать последовательную и общую интерпретацию основных понятий классической теории химического строения, а также показать *принципиальную* возможность теоретического и квантовомеханического получения формулы классической теории химического строения из общих квантовомеханических положений и уравнений. 3. Показать несостоятельность распространенных в литературе широко рекламируемых попыток связать возможность квантовомеханической интерпретации основных понятий классической теории строения, таких как *химическая связь*, ее *кратность*, *валентность* атома в молекуле при использовании приближенных описаний молекулы, с некоторыми специальными характеристиками выбранных молекулярных орбиталей (в методе МО) или со специальными характеристиками атомных орбиталей (в методе ВС).

Эту, вероятно, мою последнюю работу посвящаю памяти моей любимой женщины, прекрасной жены, верного благородного чудесного друга – Екатерины Трещовой, нашей семидесятилетней (1928–1998) дружбе и любви.

Автор

В классической теории химического строения основными постулировавшимися понятиями (физическими образами), из которых исходит эта теория, являются понятие (образ) *атома в молекуле* (молекулярном ионе, кристалле, макротеле) и понятие *химической связи* между атомами в таких системах, обуславливающих единство и стабильность каждой такой системы, если она изолирована в абсолютном вакууме [11]. Однако в классической теории химического строения и в классической физике вообще нет возможности пойти дальше формального утверждения (постулата) о том, что молекулы, кристаллы и все макротела природы представляют собой системы взаимодействующих

атомов, нет возможности более или менее детально описать внутреннее строение атомов, как свободных, так и *атомов в молекулах* (молекулярных ионах, кристаллах, макротелах), выявить факторы и их взаимодействия, определяющие характер связей между атомами в таких системах [11].

Дальше постулирования понятия *атома в молекулах* (молекулярных ионах, кристаллах, макротелах)* и понятия взаимодействия между атомами в таких системах классическая физика в целом и в частности классическая теория химического строения идти не могут — они не содержат постулатов и законов, необходимых и достаточных для решения этой проблемы.

*Здесь мы рассматриваем чисто теоретический подход к решению указанных вопросов. Опираясь на «костыли» эксперимента, например на данные о «свободном» атоме как системе, состоящей из положительно и отрицательно заряженных частиц, классическая физика и в частности классическая теория химического строения пытаются грубо описать внутреннее строение свободных атомов и отдельных атомов в молекулах, но такие попытки мы рассматривать не будем.

После создания квантовой механики появилось много работ, в которых были сделаны попытки истолковать с квантовомеханических позиций понятия и постулаты классической теории химического строения и в особенности понятие *химической связи* [1–6].

Однако в этих работах наряду с большими успехами выявился ряд бесплодных, бесперспективных направлений, которые, не решая поставленной задачи, загромаждают научную литературу бесплодными спекуляциями, ведущими в тупик. Поэтому желательно с самого начала рассмотреть вопросы, относящиеся к этой теме.

Ниже мы будем рассматривать вопросы, относящиеся к описанию атомов и молекул в квантовой механике только ядерно-электронных систем. Систем с другими «элементарными частицами» рассматривать не будем. Ядерно-электронные системы будем рассматривать без учета релятивистских эффектов спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий. В потенциальной энергии будут учитываться только кулоновские взаимодействия. Все дальнейшее рассмотрение будет вестись в этом приближении. Будем рассматривать только стационарные состояния.

В основах квантовой механики нет ни понятия «свободный атом», ни понятия «атом в молекуле» (молекулярном ионе, кристалле, макротеле). Все системы, рассматриваемые квантовой механикой (при ограничениях, указанных выше), являются ядерно-электронными системами. Вопрос о том, какие именно из этих систем могут существовать как стабильные (в отсутствие полей в абсолютном вакууме), должен решаться для любых ядерно-электронных систем путем анализа или решения соответствующих квантово-механических задач.

В частности, при рассмотрении этого вопроса могут быть выделены одноядерные системы: нейтральные, для которых вводится название «свободный атом», и заряженные, названные атомными ионами. Для стабильных (в указанных условиях) многоядерных систем вводится название молекула, для заряженных – молекулярный ион.

Введение в квантовую механику ядерно-электронных систем понятий «связанного атома», иона, молекулы и молекулярного иона необходимо для того, чтобы можно было провести обоснованное сопоставление квантово-механического и классического описаний строения молекулы.

Ясно, что для квантовомеханического описания молекулы как единой стабильной системы взаимодействующих *атомов* (аналогичного описанию классической теории химического строения) введение в квантовую механику таких понятий, как *связанный атом* и *атом в молекуле*, является необходимым и первоочередным при рассмотрении указанных выше вопросов.

Атомы и молекулы как ядерно-электронные системы в квантовой механике

Свободный атом. Простейшей ядерно-электронной системой, которая может рассматриваться в квантовой механике, является система, содержащая одно положительно заряженное ядро и облако отрицательного заряда, находящееся в поле ядра. Обозначим волновую функцию, описывающую электронное состояние такой системы, через Ψ . Назовем данную систему атомом A и будем обозначать относящиеся к ней величины индексом A . Примем, что поле ядра сферически симметрично. Тогда очевидно, что функция Ψ_A и распределение плотности ρ_e в облаке отрицательного электрического заряда будет иметь эту симметрию. Плотность ρ_e выразится в виде [9]**

$$\rho_{e_A} = -\int \Psi_A^* \Psi_A d\tau_2 \dots d\tau_N d\sigma, \quad (1)$$

Заряд отрицательного облака обозначим через q_A

$$q_A = \int_{V_A} \rho_{e_A} dV, \quad (2)$$

Здесь V_A – объем отрицательного электрического заряда. Теоретически он бесконечен. Практически может быть с определенной точностью найден из условия, что на границе системы Ψ_A и ρ_e должны быть очень малы (близки к нулю), т.е. на границе V_A

$$\rho_{e_A} \approx 0. \quad (3)$$

Приближенный радиус r_A границы области V_A будет, очевидно, определяться соотношением

$$\frac{4}{3}\pi r_A^3 = V_A \quad (4)$$

или

**Здесь и далее везде в выражениях ρ_e и ρ_{i_2} для простоты опущены постоянные, связанные с нормировкой, так как они не играют роли при решении вопросов, рассмотренных в данной статье.

$$r_A = \sqrt[3]{\frac{3V_A}{4\pi}}. \quad (5)$$

Полный заряд свободного атома будет

$$Z_\alpha + q_\alpha. \quad (6)$$

При $Z_\alpha + q_\alpha = 0$ это будет действительно нейтральный атом, при $Z_\alpha + q_\alpha \neq 0$ – положительный или отрицательный ион.

Плотность двухчастичной вероятности ρ_{12} , определяющая меру взаимодействия объемов $d\tau_1$ и $d\tau_2$ отрицательного облака свободного атома, будет [9]

$$\rho_{12} = \int \Psi_A^* \Psi_A d\tau_3 \dots d\tau_N d\sigma. \quad (7)$$

Все физические характеристики, например значение некоторого свойства L атома A , выразятся одним из основных соотношений квантовой механики в виде

$$L = \int \Psi_A^* \hat{L} \Psi_A dV, \quad (8)$$

где \hat{L} – оператор физического свойства L . Так, электронная энергия свободного атома будет [11, 21]

$$E_A^{el} = \int \frac{Z_A \rho_e d\tau}{r_A} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (9)$$

где r – расстояние между объемом $d\tau$ и ядром, r_{12} – расстояние между элементами объема $d\tau_1$ и $d\tau_2$ отрицательного облака атома.

Свободная молекула. Это ядерно-электронная система, которая имеет одно или несколько заряженных ядер и облако отрицательного заряда в поле ядер. Для свободной молекулы в стационарном состоянии, изолированной в абсолютном вакууме, будут выполняться соотношения, аналогичные приведенным выше для свободного атома. Если волновой функцией, описывающей рассматриваемое состояние, является Ψ_M , то плотность отрицательного облака в поле ядер будет [21]

$$\rho_{e_M} = - \int \int_{\sigma V_M} \Psi_M^* \Psi_M d\tau_2 \dots d\tau_N d\sigma, \quad (10)$$

заряд этого атома на V_M

$$q_M = \int_{V_M} \rho_e d\tau, \quad (11)$$

граница объема V_M молекулы приближенно определяется соотношением

$$\rho_e^M \approx 0, \quad (12)$$

полный заряд будет

$$e_M = \sum_\alpha Z_\alpha + q_M. \quad (13)$$

Значение $e_M = 0$ соответствует нейтральной молекуле, $e_M > 0$ – положительному молекулярному иону, $e_M < 0$ – отрицательному молекулярному иону.

Дипольный момент, высшие моменты и другие свойства молекулы могут быть определены по общей формуле (8). В частности, электронная энергия при равновесной конфигурации ядер будет [7, 9, 11].

$$E_M^{el} = \sum_{(\alpha, \beta)} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\alpha V} \int \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{2} \int \int_{V_M} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (14)$$

а электронная энергия образования молекулы из свободных атомов

$$\mathcal{E}_M = E_M^{el} - \sum E_\alpha^{el}, \quad (15)$$

где E_α^{el} – электронная энергия образования свободного атома из свободных ядер и электронов, Z_α и Z_β – заряды ядер атомов \mathcal{E}_α и \mathcal{E}_β в молекуле, ρ_{12} – плотность двухчастичной вероятности, определяющая меру взаимодействия зарядов элементов объема $d\tau_1$ и $d\tau_2$ отрицательного облака в молекуле

$$\rho_{12} = \int \int_{\sigma V_M} \Psi_M^* \Psi_M d\tau_3 \dots d\tau_N d\sigma. \quad (16)$$

Здесь следует особо отметить, что ρ_e и ρ_{12} определяются волновой функцией Ψ_M молекулы и при определенных значениях Ψ_M совершенно не зависят от того, посредством молекулярных орбиталей какого типа («локализованных», «делокализованных», «натуральных», «эквивалентных» и др.) выражается функция Ψ_M , если она выражена на основе приближенных методов, в частности метода МО.

Если Ψ_M выражается посредством приближенного метода ВС и атомных орбиталей (водородоподобных, гауссовых и др.), ρ_e и ρ_{12} также не зависят от конкретных форм отдельных атомных орбиталей, используемых при определении Ψ_M .

Атом в молекуле. Понятие *атом в молекуле* может быть введено как дополнительное к основным понятиям и положениям квантовой механики. Существуют разные возможности для его введения. Мы рассмотрим только один постулат (дополнительный к основам квантовой механики), позволяющий ввести в квантовую механику понятие об *атоме в молекуле*.

Этот постулат состоит в следующем.

Объем молекулы V_M , определенный основным соотношением (12), может быть разделен на отдельные части V_α таким образом, что [7, 9, 10, 11]

$$V_M = \sum_{\alpha} V_{\alpha}, \quad (17)$$

где α – номер ядра \mathcal{E}_α в молекуле.

V_α рассматривается как объем атома \mathcal{E}_α в молекуле. Заряд отрицательного облака атома \mathcal{E}_α в молекуле

$$q_\alpha = - \int_{V_\alpha} \rho_e d\tau, \quad (18)$$

полный заряд атома \mathcal{E}_α в молекуле будет

$$e_\alpha = Z_\alpha + q_\alpha. \quad (19)$$

Если $Z_\alpha + q_\alpha = 0$, \mathcal{E}_α является электронейтральным атомом, если $Z_\alpha + q_\alpha > 0$ или $Z_\alpha + q_\alpha < 0$, \mathcal{E}_α является положительно или отрицательно заряженным ионом в молекуле. В обоих случаях мы будем называть \mathcal{E}_α атомом в молекуле.

Атом (или ион) в молекуле может иметь отличный от нуля дипольный момент μ_α :

$$\mu_\alpha = Z_\alpha + \int_{V_\alpha} \rho_e \vec{r}_\alpha d\tau, \quad (20)$$

где \vec{r}_α – радиус-вектор элемента объема $d\tau$ относительно ядра Z_α .

Для равновесной конфигурации ядер молекулы внутренняя электронная энергия $\mathcal{E}_{\alpha\alpha}$ атома \mathcal{E}_α в молекуле и энергия $\mathcal{E}_{\alpha\beta}$ взаимодействия атома \mathcal{E}_α и \mathcal{E}_β в молекуле выражаются формулами [7, 9, 11]

$$\mathcal{E}_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \frac{1}{2} \int_{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}}, \quad (21)$$

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \int_{V_\beta} \frac{Z_\alpha \rho_e d\tau_1}{r_{1\alpha}} + \int_{V_\alpha} \frac{Z_\beta \rho_e d\tau_1}{r_{1\beta}} + \int_{V_\alpha} \int_{V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right\}. \quad (22)$$

Энергия E_M^{el} образования молекулы из свободных ядер и электронов может быть выражена в виде [7]

$$E_M^{el} = \sum_{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha\alpha} + \sum_{(\alpha\beta)} \mathcal{E}_{(\alpha\beta)}. \quad (23)$$

Здесь символ $\sum_{(\alpha\beta)}$ обозначает суммирование по парам ядер $(\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}_\beta)$ молекулы.

Приведенные соотношения для физических величин, относящихся к атомам в молекуле, справедливы при любом способе разделения объема V_M молекулы на объемы V_α отдельных атомов, при котором соотношение (17) выполняется.

Таким образом, для всех приведенных выше соотношений (7), (21), (22) между свойствами молекулы и свойствами, приписываемыми отдельным атомам в молекуле, конкретный способ деления объема молекулы не меняет этих соотношений. В частности, при разных способах разделения объема молекулы V_M на объемы отдельных атомов V_α в приведенных выше соотношениях изменяются только численные значения парциальных свойств, сопоставляемых отдельным атомам и парам атомов $(\mathcal{E}_\alpha, \mathcal{E}_\beta)$ в молекуле, которые (численные значения) при рассмотрении общих вопросов согласования квантовомеханического и классического описаний строения молекул не имеют определяющего значения. Поэтому прямое квантовомеханическое определение численных значений величин для отдельных атомов или пар атомов вряд ли представляет существенный интерес для общей теории вопроса. Гораздо важнее использование соотношений (17), (21), (22) для установления связи между квантовомеханическим и классическим описаниями строения молекул.

В основных понятиях и положениях квантовой механики нет условий, определяющих, как именно следует делить объем V_M на объемы V_α . Принципы, положенные в основу такого деления, могут быть разными способами использованы как дополнительные к основным положениям квантовой механики.

К настоящему времени предложено три формы условий, определяющих разделение объема молекулы V_M на объемы V_α отдельных атомов.

1. Для установления границ атомов V_α предложено условие [14]

$$\nabla \rho_e \cdot n = 0, \quad (24)$$

где n – нормаль к поверхности в точке границы, разделяющей соседние атомы.

2. В работе [10] для этой цели предложено условие

$$\frac{Z_\alpha \rho_e}{r_{1\alpha}} + \int_{V_\alpha} \frac{\rho_{12} d\tau_2}{r_{12}} = \frac{Z_\alpha \rho_e}{r_{1\beta}} + \int_{V_\beta} \frac{\rho_{12} d\tau_2}{r_{12}} \quad (25)$$

для точки на границе областей V_α и V_β .

3. В работе [22] помимо двух вышеприведенных рассмотрено условие

$$F(r) \cdot n = 0, \quad (26)$$

где $F(r)$ – сила, действующая на пробный единичный заряд, расположенный на границе соседних областей, n – нормаль к границе раздела.

Во всех трех случаях формулы, описывающие условия разделения объема V_M на объемы V_α , содержат ρ_e , а в случае 2 также и ρ_{12} .

Поскольку при равновесной (или заданной) конфигурации ядер молекула полностью описывается функциями ρ_e и ρ_{12} , очевидно, что во всех указанных и других вариантах, которые могут быть предложены, объемы V_α будут функциями только этих величин.

Значение различий в функциях $V_\alpha(\rho_e, \rho_{12})$ при разных возможных условиях разделения V_M на V_α состоит в том, что они могут несколько изменять численные значения энергий $\epsilon_{\alpha\alpha}$ отдельных атомов в молекуле и энергий $\epsilon_{\alpha\beta}$ их парных взаимодействий.

Однако общая интерпретация энергий $\epsilon_{\alpha\beta}$ взаимодействий пар атомов в молекуле как химических связей (при $\epsilon_{\alpha\beta} < 0$) или взаимодействий несвязанных атомов (при $\epsilon_{\alpha\beta} > 0$) останется неизменной. Основанием для такой интерпретации является система четырех уравнений (10), (16), (21), (22) (при равновесной конфигурации ядер).

В случае неравновесной (произвольно заданной) конфигурации ядер, а также при учете колебательной энергии, как следует из работ [12], могут быть получены аналогичные результаты.

Таким образом, энергии $\epsilon_{\alpha\beta}$ парных взаимодействий атомов в молекуле, т.е. энергии химических свя-

зей (в интерпретации классической теории) и энергии $\epsilon_{\alpha\alpha}$ отдельных атомов в конечном счете будут определяться по формулам (21) и (22) через плотности ρ_e и ρ_{12} , а эти функции выражаются непосредственно через Ψ_M , т.е. полную волновую функцию молекулы, и совершенно не зависят от того, каким более или менее точным или приближенным методом (МО или ВС) и с какими молекулярными или атомными орбиталями каких видов («связывающими», «несвязывающими», «разрыхляющими», «локализованными», «делокализованными», «эквивалентными») рассчитана волновая функция Ψ_M .

Следовательно, попытки связать проблему квантовомеханического описания химической связи с классификацией этих орбиталей [4], а также аналогичные, многократно обсуждаемые в литературе, являются необоснованными и бесперспективными.

Аналогичный вывод можно сделать и относительно попыток связать квантовомеханическое описание химической связи классической теории с классификацией атомных орбиталей (водородоподобные, s -, p -, d -орбитали, гауссовы и т.п.) в методе ВС.

Единственной возможностью последовательной квантовомеханической интерпретации химической связи классической теории является описание ее как парного взаимодействия $\epsilon_{\alpha\beta}$ атомов \mathcal{A}_α и \mathcal{A}_β в молекуле, соответствующего формуле (22), при $\epsilon_{\alpha\beta} < 0$, а энергий отдельных атомов – как величин $\epsilon_{\alpha\alpha}$ (21).

На этой основе, как было показано автором в работе [20], может быть дана квантовомеханическая интерпретация и других основных понятий классической теории – кратности связи и валентности отдельных атомов в молекуле. Могут быть также получены формулы для расчетов других характеристик молекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Slater J.C. // Phys. Rev. 1931. **38**. P. 1109.
- Pauling L. // J. Am. Chem. Soc. 1931. **53**. P. 1367.
- Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж. Квантовая химия. М., 1948.
- Mulliken R.S. // Phys. Rev. 1934. **46**. P. 549.
- Слейтер Дж. Электронная структура молекул М., 1965.
- Дьюар М., Догерти Р. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1977.
- Татевский В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2, Химия. 1971. С. 131.
- Татевский В.М. // ДАН СССР. 1972. **207**. С. 135.
- Татевский В.М. Структура молекул. М., 1977.
- Татевский В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2, Химия. 1978. **19**. С. 695.
- Татевский В.М. Теория физико-химических свойств молекул и веществ. М., 1987.
- Татевский В.М. // ЖФХ. 1989. **68**. С. 657.
- Татевский В.М. // ЖФХ. 1991. **65**. С. 257.
- Bader R.F.W., Beddall P.M. // J. Chem. Phys. 1972. P. 3320.
- Bader R.F.W., Beddall P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1973. **95**. P. 305.
- Bader R.F.W., Messer R.R.R. // Canad. J. Chem. 1974. **52**. P. 5270.
- Татевский В.М. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 773.
- Татевский В.М. // ЖФХ. 1994. **68**. С. 1157.
- Татевский В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1996. **37**. С. 439.
- Татевский В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1997. **38**. С. 371.
- Татевский В.М. Структура и физико-химические свойства молекул и веществ. М., 1993.
- Татевский В.М., Степанов Н.Ф. // ЖФХ. 1995. **69**. С. 298.