

К. С. Краснов

Молекулы и химическая связь

*Издание второе,
переработанное
и дополненное*

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
специальностей вузов*



Москва «Высшая школа» 1984 г

ББК 24.5
К 78
УДК 541.1(075)

Рецензент:
проф. В. П. Спиридонов (МГУ им. М. В. Ломоносова)

Краснов К. С.
К 78 Молекулы и химическая связь: Учеб. пособие для
хим.-техн. вузов — 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Высш. шк.,
1984. — 295 с., ил.

В пер. 1р.

В книге изложена теория строения молекул и химической связи. Кратко рассмотрена квантовомеханическая теория водородоподобного и многоэлектронных атомов. При изложении квантовомеханической теории химической связи и строения молекул использован метод молекулярных орбиталей. Описаны во взаимной связи электронное строение и свойства двухатомных и простых неорганических молекул, координационных и ароматических соединений и полиенов, а также межмолекулярное взаимодействие.

1805000000—118
К ————— 90—84
001(01)—84

ББК24.5
541

© Издательство «Высшая школа», 1977
© Издательство «Высшая школа», 1984, с изменениями

ОТ АВТОРА

Данная книга представляет собой расширенный материал лекции, которые автор читал студентам третьего курса Ивановского химико-технологического института при изложении физической химии.

Многokратная переработка этих лекций, впервые записанных в 1964 г. доц. В. Н. Васильевой, которой автор признателен за ее инициативу и труд, отражала стремление к тому, чтобы преподавание не отставало от изменяющегося уровня научных знаний в области строения вещества. Постоянно работая со студентами третьего курса, автор писал эту книгу с учетом их подготовки. Он расширил материал, чтобы сделать ее полезной и для молодых преподавателей-химиков, аспирантов и научных сотрудников. Цель этой книги — заложить фундамент знаний и подготовить будущего инженера-химика к работе со специальной литературой в области строения вещества, спектроскопии и реакционной способности.

Во время работы над книгой много ценных советов и замечаний высказал ныне покойный проф. К. Н. Белоногов, светлую память о котором навсегда сохранит автор. Во многом способствовали улучшению книги ценные замечания рецензентов первого издания — профессоров А. А. Равделя, В. Н. Афанасьева и В. М. Грязнова, которым автор приносит свою искреннюю благодарность. При подготовке второго издания в книгу были внесены дополнения, отражающие новые достижения в области изучения молекулярной структуры, краткие описания методов ЭПР и фотоэлектронной спектроскопии, необходимые исправления и изменения в тексте и справочных данных. Автор благодарит проф. А. А. Зайцева за его замечания к новому тексту. Особо признателен автор рецензенту второго издания книги проф. В. П. Спиридонову за ценные замечания и полезную дискуссию.

Автор приносит свою благодарность Г. А. Романовой за неоценимую помощь в подготовке рукописи к печати.

Все критические замечания читателей будут приняты с благодарностью.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

<i>Константа</i>	<i>Символ</i>	<i>Величина</i>
Скорость света в вакууме	c	$299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-19}$
Элементарный заряд	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Планка	h	$6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Масса покоя электрона	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$
Масса покоя протона	m_p	$1,6726485 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Ридберга (для атома с бесконечно большой массой ядра)	R_∞	$1,097373177 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$
Радиус Бора	a_0	$0,52917706 \cdot 10^{-10} \text{ м}$
Магнетон Бора	μ_B	$9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} \cdot \text{Тесла}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8,31441 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Постоянная Больцмана	k	$1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$
Отношение заряда электрона к его массе	e/m_e	$1,7588047 \cdot 10^{11} \text{ Кл} \cdot \text{кг}^{-1}$

В тексте использованы следующие коэффициенты перехода между единицами энергии;

$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$;

$1 \text{ эВ/молекула} = 23,060 \text{ ккал/моль} = 96,485 \text{ кДж/моль}$;

$1 \text{ см}^{-1} = 2,85914 \text{ кал/моль} = 11,9627 \text{ Дж/моль}$.

ВВЕДЕНИЕ

Химия изучает вещества и их превращения. Свойства веществ определяются атомным составом и строением молекул или кристаллов. Химические превращения сводятся к изменению атомного состава и строения молекул. Поэтому понимание химических процессов невозможно без знания основ теории строения молекул и химической связи. Число известных химических соединений имеет порядок миллиона и непрерывно возрастает. Число же возможных реакций между известными веществами настолько велико, что вряд ли можно надеяться на описание их всех в обозримом будущем. Поэтому так важно знание общих закономерностей химических процессов. Термодинамика позволяет предсказать направление процессов, если известны термические характеристики веществ — теплоты образования и теплоемкости. Для многих веществ этих данных нет, но они могут быть с высокой точностью оценены, если известно строение молекул или кристаллов, если известна связь между термодинамическими и структурными характеристиками веществ. С другой стороны, статистическая термодинамика позволяет рассчитывать химическое равновесие по молекулярным постоянным: частотам колебаний, моментам инерции, энергиям диссоциации молекул и др. Все эти постоянные могут быть найдены спектральными и другими физическими методами или рассчитаны на основе теоретических представлений, но для этого надо знать основные законы, управляющие движением электронов в атомах и молекулах, и строение молекул. Это одна из важных причин, почему мы должны изучать строение молекул и кристаллов, теорию химической связи.

Существует целый ряд процессов, для которых расчет химического равновесия и скоростей вообще невозможен, если неизвестны молекулярные постоянные участников реакции. Это процессы высокотемпературной химии и плазмохимии. Умение рассчитать скорость реакции и управлять ею не менее важно, чем умение определить ее направление. Понимание наблюдающихся здесь так называемых кинетических закономерностей невозможно без проникновения в элементарный акт химического процесса, в котором разрушаются и создаются молекулы. Без знания теории строения молекул и химической связи понять элементарный химический акт, построить даже простую его схему и на основании этого

предвидеть кинетические характеристики невозможно. Без знания теории строения невозможно создавать материалы с заранее заданными свойствами, например полупроводниковые материалы, специальные керамические материалы, стекла, стали и др.

Кроме чисто практической ценности, которую имеет для химика учение о строении молекул и химической связи, оно помогает построить цельную и гармоничную картину химических явлений, а это не менее важно, ибо человеку издавна присуще интересоваться самой природой вещей. Нет сомнения, что изучение этого раздела науки о веществе во многом определяет общетеоретическую подготовку инженера-химика, делает его способным к восприятию новых идей, на которых строится и будет строиться новая технология химической промышленности.

Глава I. ВОЛНЫ И ЧАСТИЦЫ

§ 1. Корпускулярно-волновой дуализм
в квантовой механике

«Связь между волнами и частицами — это, по-видимому, великий закон природы, причем такой дуализм тесно связан с существующим и внутренней сущностью кванта действия».

Луи де Бройль

Атомы и молекулы — системы, построенные из микрочастиц — ядер и электронов. В начале XX в. выяснилось, что классическая физика не в состоянии правильно описать состояние этих систем. Бор создал теорию атома, носящую его имя, сохранив планетарную модель атома Резерфорда и введя в нее новые идеи квантовой теории Планка — Эйнштейна. Поразительный успех теории Бора в описании атома водорода и объяснении его спектра не мог быть распространен на более сложные атомы из-за противоречивости между квантовыми и классическими представлениями, лежащими в ее основе. Однако теория Бора оставила глубокий след в физике. Новая физическая теория — квантовая механика возникла из работ де Бройля, Шредингера, Гейзенберга, Дирака и др.

Исходя из известной в механике аналогии между траекториями частиц и световыми лучами с одной стороны и из установленной к тому времени двойственной природы света (волна — фотоны) и положений теории относительности, де Бройль высказал идею о двойственной природе электрона и вообще всех частиц (1923). Согласно де Бройлю, устанавливается соответствие между движением частицы и распространением некоей волны, причем «величины, описывающие волну, должны быть связаны с динамическими характеристиками частицы соотношениями, которые содержат постоянную Планка h »*.

Для частицы с массой m , движущейся равномерно и прямолинейно со скоростью v , эта связь определяется уравнением де Бройля

$$\lambda = h/p, \quad (1.1)$$

где λ — длина волны де Бройля; $p = mv$ — импульс частицы.

Уравнение (1.1) в точности совпадает с соотношением Эйнштейна для фотона и световой волны; в этом проявляется глубокая связь между веществом и электромагнитным полем — двумя видами материи.

Волны де Бройля для обычных макроскопических тел не наблюдаемы

* Луи де Бройль. Революция в физике. М., 1963, с. 137.

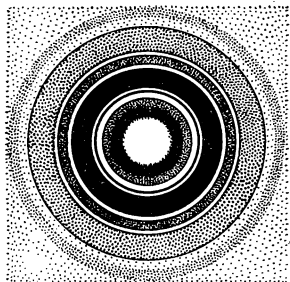


Рис. 1. Электрограмма тонких листов золота

(например, для тела с массой $m=1$ г и скоростью $v=1$ м/с длина волны де Бройля $\lambda=6,626 \cdot 10^{-31}$ м). Для электронов, атомов и даже молекул волновые свойства можно обнаружить в соответствующих условиях. Для электрона, прошедшего в электрическом поле разность потенциалов V вольт, длина волны $\lambda=12,26/\sqrt{V}$ Å ($1\text{Å}=10^{-10}$ м). При $V=100-200$ В длина волны становится сравнимой с размерами атома (1Å). Эти волны стали наблюдаемы в опытах по дифракции электронов на кристаллах никеля (Девиссон и Джермер, 1927), на листках золотой фольги (Дж. П. Томсон), где атомы и промежутки

между ними порядка 1Å играли роль дифракционной решетки. Дифракционная картина ничем не отличалась от дифракционной картины для рентгеновских волн (рис. 1). Так был доказан корпускулярно-волновой дуализм (двойственность «волна-частица») электронов. Эти частицы, характеризуемые определенными значениями массы и заряда, проявили в опытах по дифракции несомненные волновые свойства.

Волновые свойства микрочастиц выражаются в ограниченности применения к ним некоторых понятий, которыми характеризуется частица в классической механике, именно координаты и импульса. В классической механике для описания движения частицы задают ее координаты x , y и z и составляющие вектора импульса \mathbf{p} относительно координат p_x , p_y и p_z . При этом можно предсказать, где будет находиться частица в любой момент времени. Не то в мире микрочастиц. Опыт показывает, что нельзя предсказать исхода из начальных условий траекторию электрона, можно лишь говорить о вероятности попадания его после прохождения щели в ту или иную точку на фотопластинке. Отказ от описания траектории движения и переход к вероятностному предсказанию положения электрона явился одной из существенных сторон квантовой механики*.

Если для частицы в классической механике принципиально возможно *одновременно* определить точно и координату частицы x и составляющую p_x импульса вдоль оси x , то для микрочастиц в квантовой механике это невозможно. Для них всегда имеется неопределенность в координате Δx и импульсе Δp_x частицы. Эти неопределенности связаны соотношениями Гейзенберга:

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq h; \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq h; \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq h. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Отсюда следует, что при точном определении координаты x микрочастицы исчезает информация о ее импульсе Δp_x , так как при $\Delta x=0$ величина $\Delta p_x \rightarrow \infty$. Соотношения Гейзенберга показывают тот предел,

* Старая классическая механика представляет собой в новой теории предельный случай для частиц с большой массой.

за которым начинается ограничение понятий координаты, скорости и траектории. Например, неопределенность в координате тела согласно (1.2)

$$\Delta x = h/\Delta p_x = h/m\Delta v_x.$$

Если тело с массой 1 г имеет размер порядка 1 см и движется со скоростью 1 м/с, то неточность в измерении скорости до 1% (1 см/с) приводит к неточности в координате:

$$\Delta x = \frac{6,628 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{0,001 \text{ кг} \cdot 0,01 \text{ м/с}} = 6 \cdot 10^{-29} \text{ м.}$$

Неопределенность в координате Δx лежит за пределами любой мыслимой точности измерения. Поэтому для рассмотренного тела полностью применимо обычное в механике описание движения с заданием точной координаты и скорости тела. Напротив, для электрона с массой $9,1 \times 10^{-31}$ кг и с энергией 100 эВ неопределенность скорости в 1% дает

$$\Delta x = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 6 \cdot 10^4 \text{ м/с}} = 10^{-8} \text{ м.}$$

В этом случае Δx в сто раз превышает атомные размеры, и говорить об известных одновременно координате и скорости частицы невозможно. Таким образом, микрочастицы — объекты, для которых понятия одновременного существования координаты и импульса лишены физического смысла. Поэтому движение микрочастицы нельзя описать определенной траекторией и нельзя представлять себе движение электрона в атоме в виде движения по круговой или эллиптической орбите Бора. Описание движения может быть дано при помощи волн де Бройля.

§ 2. Описание движения частицы в квантовой механике. Волновая функция

«В данный момент времени частице нельзя приписать положение в пространстве, можно только сказать, что ее можно найти с такой-то вероятностью. Вместе с отрицанием строго определенного положения в пространстве исчезают и понятия скорости и траектории.»

Луи де Бройль

Если с движущейся частицей сопоставима волна с длиной $\lambda = h/mv$, то этой волне надо приписать и частоту ν и волновую функцию Ψ — величину, характеризующую ее распространение.

Если вспомним волны на поверхности воды, то аналогом будет смещение частицы от положения равновесия. Это смещение в каждой точке пространства периодически изменяется со временем по гармоническому закону, т. е. по закону синуса или косинуса. И для волн де

Бройля $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$ — гармоническая функция от времени. Ее можно записать так:

$$\Psi = \psi(x, y, z) \cos 2\pi vt, \quad (2.1)$$

или

$$\Psi = \psi(x, y, z) \sin 2\pi vt, \quad (2.2)$$

Выражения (2.1) и (2.2) для Ψ можно представить единой формулой

$$\Psi = \psi(x, y, z) e^{-2\pi i vt}. \quad (2.3)$$

Здесь $\Psi(x, y, z)$ зависит только от пространственных координат и представляет собой амплитуду волн де Бройля или *координатную* волновую функцию. Волновая функция Ψ — комплексная величина. Комплексно сопряженная с ней функция

$$\Psi^* = \psi^*(x, y, z) e^{2\pi i vt}. \quad (2.4)$$

Физический смысл имеет не сама комплексная функция Ψ , а только квадрат ее модуля

$$|\Psi|^2 = \psi e^{-2\pi i vt} \psi^* e^{2\pi i vt} = \psi \psi^* = |\psi|^2,$$

равный квадрату модуля амплитуды, который для краткости назовем квадратом амплитуды. По аналогии со световыми волнами квадрат амплитуды $|\psi|^2$ пропорционален интенсивности волны. Интенсивность световой волны с точки зрения квантовой теории света равнозначна числу световых квантов (фотонов) в единице объема, а для единичного фотона — вероятности нахождения фотона в единице объема. Проводя аналогию между светом и веществом дальше, можно считать, что интенсивность волны де Бройля или $|\psi|^2$ определяет число частиц в единице объема. Если рассматривать единичную частицу, то квадрат амплитуды $|\psi|^2$ дает вероятность нахождения частицы в единице объема или *плотность вероятности*. Произведение плотности вероятности $|\psi|^2$ на элементарный объем $d\tau$, или величина

$$|\psi|^2 d\tau$$

есть вероятность нахождения частицы в элементарном объеме $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$, т. е. в области с координатами между x и $x + dx$, y и $y + dy$, z и $z + dz$.

Таким образом, амплитуда волны де Бройля получает статистическое истолкование, а для единственной частицы — вероятностное толкование: квадрат амплитуды волны де Бройля равен вероятности нахождения частицы в единичном объеме, т. е. плотности вероятности. Поэтому координатную волновую функцию ψ называют также амплитудой вероятности нахождения частицы.

Данное здесь статистическое или вероятностное толкование амплитуды волны де Бройля является одним из постулатов квантовой механики, справедливость которого подтверждается опытом. Этот постулат выдвинут впервые Максом Борном. Таким образом, волны де Бройля — это волны вероятности, они не материальны, т. е. не связаны с каким-

либо переносом энергии, волновая функция описывает распределение вероятности нахождения частицы.

Описание состояния частицы (или системы частиц) в квантовой механике выполняется с помощью волновой функции Ψ . Стационарные; т. е. не изменяющиеся во времени, состояния (состояния с постоянной энергией) описываются координатной функцией ψ . В оптике волновая функция находится как решение дифференциального уравнения волны. Аналогично в квантовой механике существует дифференциальное уравнение для волн де Бройля, из которого находят Ψ или ψ .

§ 3. Уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики

«Шредингеру удалось обобщить идеи де Бройля и получить весьма изящное уравнение..., описывающее атомные процессы».

Поль Дирак

Дифференциальное уравнение волн де Бройля устанавливается по аналогии с уравнениями других волновых процессов — оптических или акустических. Если какая-либо величина ψ изменяется периодически по закону гармонических колебаний, то ее изменение в трехмерном пространстве описывается уравнением сферической волны:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}, \quad (3.1)$$

где u — скорость распространения волны, равная $v\lambda$. Так как Ψ изменяется по гармоническому закону, то

$$\Psi = \psi e^{-2\pi\nu it}$$

Откуда

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 \psi e^{-2\pi\nu it} \quad (3.2)$$

и
$$\frac{\partial^2 \bar{\Psi}}{\partial x^2} = e^{-2\pi\nu it} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 \bar{\Psi}}{\partial y^2} = e^{-2\pi\nu it} \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 \bar{\Psi}}{\partial z^2} = e^{-2\pi\nu it} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}. \quad (3.3)$$

Подставив (3.2) и (3.3) в (3.1), а также $v\lambda$ вместо u , получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi}{\lambda^2} \psi = 0. \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) не содержит времени в явном виде и поэтому описывает *стационарные*, не зависящие от времени состояния волнового процесса. В оптике и акустике оно описывает пространственное распределение амплитуд, если процесс ограничен в пространстве, как, например, стоячие волны в жидкости, заполнившей целиком сферическую емкость.

В качестве постулата квантовой механики принимается, что такое же уравнение описывает распространение волн де Бройля, волн вероят-

ности. Подставив в (3.4) величину λ из уравнения (1.1), получим уравнение для волн де Бройля

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0. \quad (3.5)$$

Обозначим кинетическую энергию частицы $(mv^2)/2$ через T , потенциальную энергию — через U и полную энергию $T + U$ — через E . Видоизменив запись $4m^2 v^2$ на $8mT$ в уравнении (3.5) и учитывая, что $T = E - U$, получим

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) и есть основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера для одной частицы (1926). Соотношение (3.6) не выведено из более общего уравнения, а установлено при помощи постулата, так же как и основные уравнения механики Ньютона не выводятся из более общих уравнений, а постулируются, устанавливаются. Правильность уравнений Ньютона, так же как и правильность уравнения Шредингера, подтверждается согласием с опытом выводов, полученных из этих уравнений.

Уравнение Шредингера можно упростить, введя символ Δ для выражения

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

называемого оператором Лапласа. При этом (3.6) записывается в виде

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0. \quad (3.7)$$

Символ оператора, стоящий перед функцией, указывает на операцию, которую следует совершить с данной функцией. Так, символ Δ означает, что функцию ψ надо дважды продифференцировать соответственно по x , y и z , затем сложить полученные результаты.

Проанализируем уравнение Шредингера (3.7). Это уравнение движения частицы в потенциальном поле, например движения электрона в поле ядра или нескольких ядер. Потенциальная энергия определяется условиями задачи. В то время как потенциальная энергия меняется от точки к точке, полная энергия E является постоянной величиной, параметром уравнения (3.7). Если потенциальная энергия $U = 0$, уравнение

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0 \quad (3.8)$$

описывает движение свободной частицы, не подверженной действию какого-либо поля. Это частный случай уравнения (3.7). Уравнение Шредингера можно записать и по-другому. Умножим (3.7) на $-h^2/8\pi^2 m$:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta \psi - E \psi + U \psi = 0,$$

или в операторной форме $\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U\right) \psi = E \psi$. Стоящий в скобках оператор называют оператором энергии или оператором Гамильтона (гамильтонианом) и обозначают символом \hat{H} . Уравнение приобретает наиболее лаконичную форму

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi, \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U, \end{aligned} \quad (3.9)$$

где $-(\hbar^2/8\pi^2 m)\Delta$ — оператор кинетической энергии; U — оператор потенциальной энергии. Действие оператора U над функцией сводится к умножению ее на U .

Координатная волновая функция в уравнении (3.7) не зависит от времени: $\psi = \psi(x, y, z)$. Это значит, что уравнение (3.7) описывает распределение вероятности, не зависящее от времени, т. е. описывает стационарные состояния системы. Уравнение (3.7) называют координатным или амплитудным в отличие от временного уравнения. Зависящее от времени волновое уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}\Psi = i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t}.$$

Решением временного уравнения является волновая функция $\Psi = \Psi(x, y, z, t)$. Если потенциальное поле не меняется во времени, $\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)e^{-i(2\pi/\hbar)Et}$. Временное уравнение служит для описания процессов во времени.

Далее мы будем использовать только координатное уравнение (3.7), называя его уравнением Шредингера или его же в форме (3.9).

Решить уравнение Шредингера — значит найти удовлетворяющую ему волновую функцию ψ (или амплитуду вероятности), описывающую стационарное состояние системы. Но уравнение (3.7) как дифференциальное линейное уравнение второго порядка в частных производных имеет бесчисленное множество решений. Из них интерес представляют лишь такие решения, для которых найденные значения ψ^2 (плотности вероятности) не противоречат физическим представлениям. Поэтому к решениям уравнения (3.7) предъявляют следующие требования. Волновая функция ψ должна быть конечна, однозначна и непрерывна. Требование конечности означает, что нигде ψ и ее квадрат ψ^2 , т. е. плотность вероятности, не могут стать бесконечно большими. Однозначность функции означает, что вероятность найти частицу в данном единичном объеме всегда строго определенная, большая или малая, либо равная нулю, но одна. Непрерывность функции ψ означает, что нет такого элемента объема, где нельзя определить вероятность нахождения частицы. Эти физические осмысленные требования называют требованиями *регулярности*.

Функция ψ должна также превращаться в нуль на бесконечности. Это так называемое *граничное условие* означает, что частицу всегда можно найти в каком-то локализованном участке пространства. Решения уравнения (3.7), отвечающие этим физически осмысленным требова-

ниями, называют *собственными функциями* уравнения Шредингера или собственными функциями оператора Гамильтона H . Состояния, описываемые собственными функциями, существуют только при определенных, так называемых *собственных значениях* полной энергии системы E . Только эти значения физически допустимы по самой природе вещей.

Таким образом, стационарным состояниям системы соответствует строго определенный набор допустимых значений энергии. Само существование стационарных состояний микросистем и допустимых значений энергии E с необходимостью вытекает из общего представления о двойственной природе вещества, отраженной в уравнении Шредингера, а не из специальных постулатов, как это было в теории Бора.

Остановимся на свойствах собственных функций уравнения (3.7). При решении задачи о состоянии частицы (системы) мы получаем набор собственных функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$, описывающих ряд стационарных состояний. Каждой функции ψ и каждому стационарному состоянию отвечает определенное значение энергии E_1, E_2, E_3 и т. д. Набор допустимых значений энергии, или *дискретный спектр энергии*, характерен для частиц, совершающих периодическое движение, подобно электрону в атоме. Для свободно движущейся частицы возможен непрерывный спектр энергии.

В определенных случаях нескольким собственным функциям, т. е. нескольким стационарным состояниям, отвечает одно и то же значение энергии. Такие стационарные состояния называют *вырожденными* состояниями. Число линейно независимых собственных функций ψ , которым отвечает одно и то же собственное значение E , называют степенью вырождения. Выражение «трехкратное вырождение» означает, что данному E отвечают три собственные функции ψ_1, ψ_2 и ψ_3 ; аналогично употребляют термины «двукратное вырождение» и т. п. Чем выше симметрия поля, в котором находится частица (система), и чем выше симметрия системы, тем чаще встречаются вырожденные состояния и тем выше степень вырождения.

Важное свойство собственных функций уравнения Шредингера, относящихся к различным собственным значениям, — их взаимная *ортогональность*: интеграл по всему пространству от произведения любой пары собственных функций равен нулю:

$$\int \psi_m^* \psi_n d\tau = 0 \quad (3.10)$$

при $m \neq n$. Здесь m и n — номера стационарных состояний*. Вырожденные функции могут не быть взаимно ортогональны.

Если решением уравнения (3.7) является функция ψ_a , то, как следует из свойств дифференциальных уравнений, решением должна быть и функция $\psi = a\psi_a$, где a — любое число, т. е. функция ψ находится с точностью до произвольного множителя. Чтобы найти единственное решение, отвечающее данному стационарному состоянию, к функции ψ предъявляют следующее требование, называемое *условием нормировки*:

* Если ψ_n принадлежит к семейству комплексных функций, то в (3.10) она умножается на комплексно сопряженную ψ_m^* -функцию.

$$\int_V \psi^* \psi d\tau = \int_V |\psi|^2 d\tau = 1. \quad (3.11)$$

Величина $|\psi|^2 d\tau$ есть вероятность нахождения частицы в элементе пространства $d\tau$, а $\int_V \psi^2 d\tau$ — вероятность нахождения частицы во всем пространстве. Ясно, что эта вероятность равна единице (частица обязательно находится в одном из элементарных объемов всего пространства). Из условия нормировки (3.11) находят соответствующий коэффициент a , называемый нормирующим множителем:

$$\int_V |\psi|^2 d\tau = \int_V |a\psi_a|^2 d\tau = a^2 \int_V |\psi_a|^2 d\tau = 1,$$

откуда

$$a = \left(\int_V \psi_a^2 d\tau \right)^{-1/2}.$$

Функция ψ , удовлетворяющая условию (3.11), называется *нормированной функцией*: $\psi = a\psi_a$. Решения уравнения Шредингера, удовлетворяющие физически осмысленным требованиям, подчиняются условиям ортогональности (3.10) и нормировки (3.11) одновременно и представляют собой семейство ортонормированных функций:

$$\int_V \psi_m^* \psi_n d\tau = \delta_{mn}, \quad (3.12)$$

где $\delta = 0$ при $m \neq n$ и $\delta = 1$ при $m = n$ (δ_{mn} называют символом Кронекера).

Из свойств дифференциальных уравнений следует, что если ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и т. д. представляют собой линейно независимые решения уравнения (3.7), то решением уравнения (3.7) является и линейная комбинация этих собственных функций:

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + c_3 \psi_3 + \dots,$$

где c_1, c_2, c_3, \dots — коэффициенты.

Если ψ_1 и ψ_2 вырождены и поэтому взаимно не ортогональны, то можно при помощи линейной комбинации

$$\psi = c_1 \psi_1 \pm c_2 \psi_2$$

получить две новые функции ψ'_1 и ψ'_2 , которые тоже будут решениями уравнения (3.7), но уже взаимно ортогональными*. Данным приемом широко пользуются в квантовой механике атомов и молекул.

При помощи волновой функции ψ можно вычислить средние значения механических величин системы в стационарном состоянии. Среднее значение величины g

$$\bar{g} = \int_V \psi^* g \psi d\tau, \quad (3.13)$$

где ψ^* — функция, комплексно сопряженная функции ψ . Если ψ — действительная функция, то

$$\bar{g} = \int_V g \psi^2 d\tau. \quad (3.14)$$

* Линейной называется комбинация функций посредством алгебраического суммирования и умножения на число (здесь c_1, c_2 и т. д. — числа).

Подведем итог сказанному. Уравнение Шредингера играет в квантовой механике такую же важную роль, что и уравнение Ньютона в классической механике. Описание состояния частицы в квантовой механике характеризуется волновой функцией ψ , являющейся решением уравнения Шредингера (3.9). Эта функция описывает стационарное состояние, указывая распределение вероятности нахождения частицы в пространстве, не зависящее от времени. Плотность вероятности определяется квадратом модуля нормированной функции $|\psi|^2$. Каждому стационарному состоянию физической системы отвечает определенное значение энергии, вследствие чего для частицы или системы частиц существует набор физически допустимых значений энергии. Существование стационарных состояний и прерывность значений энергии в квантовой механике являются следствием волновых свойств частиц, а не постулатом, как в теории Бора.

Глава II. АТОМ ВОДОРОДА И ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ АТОМЫ

§ 4. Уравнение Шредингера для водородного и водородоподобного атомов. Квантовые числа

Атомом называют мельчайшую частицу элемента, сохраняющую все его свойства. С точки зрения теории строения атомом является устойчивая динамическая система* из положительно заряженного ядра и определенного числа электронов. Если число электронов равно числу единиц заряда ядра, атом является электронейтральной системой, к которой и относится химическое определение атома, в противном же случае мы имеем дело с положительным или отрицательным ионом. В теории строения такие системы описывают теми же методами, что и электронейтральные атомы, поэтому второе определение обобщает понятие атома и на ионы. Говоря об устойчивости атома, понимают, что энергия атома ниже, чем энергия невзаимодействующих ядра и электронов, т. е. при образовании атома из ядра и электронов энергия выделяется. Обычно за начало отсчета энергии, т. е. за нуль, принимается энергия невзаимодействующих ядра и электронов. Тогда энергия устойчивой системы — атома — оказывается отрицательной.

Атом водорода — простейший из всех, которые изучает химия. Решение уравнения Шредингера для него позволило определить стационарные состояния атома, рассчитать его спектр и распределение электронного заряда внутри атома и объяснить на основе этого его химическое поведение. Обобщение полученных выводов в сочетании с некоторыми добавочными принципами позволило понять физическую сущность периодического закона и объяснить химические свойства элементов. Поэтому знакомство с химическими системами начинаем с атома водорода и водородоподобных атомов (одноэлектронных атомов с зарядом ядра $+Ze$). Примером водородоподобных систем служат ионы He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и т. д.

* Согласно теореме Ирншоу устойчивая система электрических зарядов не может быть неподвижной.

Рассмотрим электрон с зарядом $-e$ в поле ядра с зарядом $+Ze$. Решение уравнения Шредингера для этой системы дает набор собственных функций и собственных значений энергии для водородоподобного атома.

При $Z=1$ полученные результаты будут справедливы для атома водорода. Принимаем заряды ядра и электрона за точечные. В этом случае центрально-симметричное поле ядра является кулоновским, и потенциальная энергия в этом поле

$$U = -Ze^2/r,$$

где r — расстояние от электрона до ядра*. Знак « $-$ » указывает, что между электроном и ядром существует притяжение. Потенциальная энергия на бесконечном расстоянии принята за нуль. И электрон, и ядро движутся вокруг общего центра масс. В уравнение Шредингера поэтому входит приведенная масса системы m , почти не отличимая от массы электрона. Считая ядро неподвижным (центр масс расположен чрезвычайно близко к ядру), всю энергию E можно рассматривать как электронную, состоящую из кинетической энергии электрона T и его потенциальной энергии в поле ядра U . Уравнение (3.7) для водородоподобного атома имеет вид

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0. \quad (4.1)$$

В атомной физике часто используют систему атомных единиц Хартри (табл. 1), в которой заряд электрона, его масса и постоянная $\hbar = h/2\pi$ принимаются равными единице. В этой системе уравнение Шредингера для водородоподобного атома приобретает форму

$$\Delta\psi + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) \psi = 0.$$

Волновую функцию, являющуюся решением уравнения Шредингера для атома с одним электроном, называют *одноэлектронной*. Будем впредь ее обозначать буквой χ . Тогда уравнение (4.1) для водородоподобного атома примет вид

$$\Delta\chi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \chi = 0. \quad (4.1a)$$

Вследствие того, что поле ядра обладает сферической симметрией, удобнее перейти от декартовых координат к сферическим координатам r , ϑ и φ (рис. 2) (r — радиус-вектор, ϑ — угол между ним и полярной осью z , φ — угол между проекцией радиус-вектора на плоскость xoy и осью x). Соотношение между декартовыми и полярными координатами

* В системе СИ эта формула имеет вид $U = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$, где ϵ_0 — электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума). При записи уравнений атомной и молекулярной физики сохраняется обычная форма.

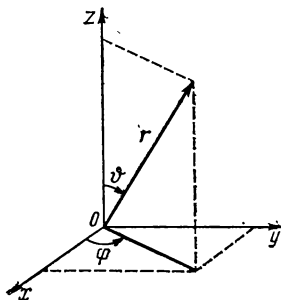


Рис. 2. Соотношение между прямоугольными и сферическими координатами

$$\begin{aligned} z &= r \cos \vartheta; \\ y &= r \sin \vartheta \sin \varphi; \\ x &= r \sin \vartheta \cos \varphi. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Соответственно преобразуется и выражение для оператора Лапласа Δ :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}.$$

Границы изменения переменных: $r(0-\infty)$, $\varphi(0-2\pi)$ и $\vartheta(0-\pi)$.

Будем искать решение уравнения (4.1а) в виде функции, равной произведению трех функций от координат r , ϑ и φ каждая:

$$\chi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \Phi(\varphi) \theta(\vartheta), \quad (4.3)$$

где $R(r)$ — радиальная составляющая; $\Phi(\varphi)$ и $\theta(\vartheta)$ — угловые составляющие функции χ . Таким образом, удается разделить переменные и

Таблица 1. Система атомных единиц Хартри*

Величина	Формула определения	Значение в системах СГС и СИ
Масса	Единица массы = m_e (масса электрона)	$9,109 \cdot 10^{-28}$ г $9,109 \cdot 10^{-31}$ кг
Момент импульса (момент количества движения)	Единица импульса $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h — постоянная Планка)	$1,055 \cdot 10^{-27}$ эрг·с $1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Электрический заряд	Единица заряда = e (заряд электрона = -1)	$4,803 \cdot 10^{-10}$ ед. СГС $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Длина	Единица длины = $\frac{\hbar^2}{m_e e^2} = a_0$ (радиус первой бортовой орбиты)	$5,292 \cdot 10^{-8}$ см $5,292 \cdot 10^{-11}$ м
Время	Единица времени = $\frac{\hbar^3}{m_e e^4}$ (время одного оборота по первой орбите Бора)	$2,419 \cdot 10^{-17}$ с
Энергия	Единица энергии = $\frac{m_e e^4}{\hbar^2}$ (удвоенная энергия ионизации водорода)	$4,360 \cdot 10^{-11}$ эрг $4,360 \cdot 10^{-18}$ Дж } = 27,2 эВ
Магнитный момент	Единица магнитного момента = $\frac{\hbar^2}{m_e e} = 2 \frac{\mu_B^{**}}{\alpha}$	$2,542 \cdot 10^{-18}$ эрг/Гс $2,542 \cdot 10^{-21}$ Дж/Т

* Приведены только некоторые из единиц системы, предложенной в 1928 г. Дж. Хартри для атомной физики.
** μ_B — магнетон Бора: $\mu_B = e\hbar/2m_e$ (СИ) = $9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж/Т = $e\hbar/2m_e$ с (СГС) = $9,2741 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс; $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$. Часто в качестве единицы магнитного момента принимают сам магнетон Бора.

упростить задачу*. При решении уравнения (4.1а) оказывается, что если предъявить к $R(r)$ требования регулярности (конечность, непрерывность, однозначность), то энергия должна удовлетворять условию

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0}, \quad (4.4)$$

где величина n — *главное квантовое число* — принимает значения: $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots, \infty$, a_0 — первый боровский радиус (см. табл. 1). Уравнение (4.4) приобретает очень лаконичный вид при использовании системы атомных единиц (табл. 1):

$$E = -Z^2/2n^2. \quad (4.5)$$

Для атома водорода ($Z=1$)

$$E_H = -1/2n^2. \quad (4.6)$$

Квантовое число n не может быть равно нулю, так как по физическому смыслу полная энергия E не может быть равна минус бесконечности. Соотношение (4.4) отражает важнейшую особенность квантовомеханических систем — атомов, молекул и др. — квантование энергии. Оно дает набор дозволённых значений энергии для стационарных состояний водородоподобного атома (набор энергетических уровней). Главное квантовое число n характеризует, таким образом, номер энергетического уровня и тем самым величину энергии. При $n=1$ энергия минимальна, электрон находится в наиболее устойчивом из всех стационарных состояний (основное состояние). Из (4.4) следует, что при $n=\infty$ полная энергия $E=0$ в соответствии с принятым нулем отсчета для потенциальной энергии. Полная энергия электрона при всех $n \neq \infty$ отрицательна. Положительные значения энергии ($E > 0$) отвечают электрону, движущемуся свободно вне атома. В этом случае энергия электрона не квантуется: в области положительных E имеется непрерывный спектр значений энергии.

При решении уравнения Шредингера, помимо главного квантового числа n , появляются еще квантовые числа l и m_l , всего три квантовых числа соответственно трем степеням свободы движения электрона. Второе из них — l — *азимутальное квантовое число*, связано с квантованием вектора момента количества движения (или момента импульса) электрона l .

В классической физике вектор $l = r \times mv$ (векторное произведение). Он характеризует вращательное движение и направлен перпендикулярно плоскости, в которой лежат вектор импульса mv и радиус-вектор r . Наглядные представления в квантовой механике затруднены, но и здесь вектор момента импульса характеризует вращение. Абсолютная величина вектора момента импульса l принимает строго определенные значения:

$$|l| = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (4.7)$$

* Подробное решение см. в учебниках по квантовой механике.

где l — азимутальное квантовое число: $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$. При $n > 1$ возможны состояния с различными l . Например, для $n=3$ $l=0, 1$ и 2 . Для водородоподобного атома все эти состояния имеют одинаковую энергию, т. е. являются вырожденными относительно квантового числа l . Если $l=0$, то момент импульса $l=0$. Состояние с $l=0$ устойчиво, хотя вращательного движения, спасающего электрон от падения на ядро, здесь нет. Устойчивость атома при этом может быть объяснена на основании следствий из соотношения неопределенности*. Существенно, что и при $l=0$ происходит движение электрона относительно ядра, но оно не имеет особенностей кругового движения, например, при этом не возникает магнитное поле тока.

Третье квантовое число, появляющееся при решении уравнения (4.1а), магнитное квантовое число m_l . Оно определяет проекцию l_z вектора l на направление внешнего поля:

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Магнитное квантовое число m_l не может превысить азимутальное квантовое число l , как проекция не может превысить величины вектора. Как видно, при одном и том же l квантовое число m_l принимает $2l+1$ значений. В отсутствие внешнего поля у атома с данными n и l существует $2l+1$ состояний с одной и той же энергией, отличающихся значениями магнитного числа m_l , т. е. возникает $2l+1$ -кратное вырождение относительно квантового числа m_l . Ориентация вектора l в пространстве при этом произвольна. Под влиянием внешнего магнитного поля вектор l прецессирует вокруг оси, совпадающей с направлением поля (обозначаемой как ось z). При этом проекция l_z момента импульса на направление внешнего поля принимает строго определенные значения:

$$l_z = m_l \frac{h}{2\pi}. \quad (4.8)$$

Это явление называют пространственным квантованием**. Теперь каждое из $2l+1$ состояний отличается ориентацией вектора l относительно направления поля (рис. 3) и благодаря этому энергии отдельных

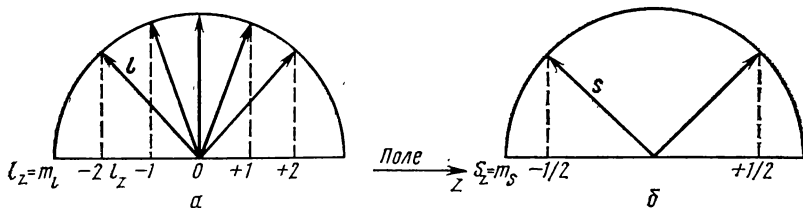


Рис. 3. Квантование проекций момента импульса электрона (а) и спина (б)

* См., например [к-35].

** Проекция l_x и l_y не определяются одновременно с l_z . Если их можно было бы определить одновременно, то не существовало бы неопределенности в импульсе, а это противоречило бы соотношению неопределенности Гейзенберга.

состояний отличаются на величину энергии взаимодействия с полем. Вырождение относительно квантового числа m_l снимается.

Таким образом, анализ решений уравнения Шредингера показывает, что для водородного и водородоподобного атома существуют строго определенные значения энергии, отвечающие стационарным состояниям. В этих стационарных состояниях также строго определены допустимые значения величин момента импульса и одной из его проекций. Две другие проекции остаются неопределенными вследствие специфических волновых свойств микрочастиц. При решении уравнения Шредингера «автоматически» появляются три квантовых числа n , l и m_l , характеризующих движение электрона в трехмерном пространстве.

§ 5. Атомные орбитали

Решением уравнения Шредингера для водородоподобного атома является функция (4.3). Эта одноэлектронная волновая функция χ называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь дает описание состояния электрона в водородоподобном атоме. Это состояние задано тремя квантовыми числами n , l и m_l , от которых зависят множители в (4.3) и сама функция (4.3):

$$\chi_{n, l, m_l} = R(r)_n r^l Y(\vartheta)_l \Phi(\varphi)_{m_l}. \quad (5.1)$$

Символ атомного состояния (или символ атомной орбитали) записывается обычно с учетом квантовых чисел n и l . Это объясняется тем, что именно n и l характеризуют поведение электрона в отсутствие внешнего поля: n определяет энергию и среднее расстояние электрона от ядра, l — «форму» электронного облака или симметрию орбитали (см. ниже). Главное квантовое число n обозначается прописной цифрой, а азимутальное квантовое число — строчной буквой латинского алфавита:

Квантовое число	l	0	1	2	3
Символ орбитали		s	p	d	f

Например, орбиталь $\chi_{3, 2, 1}$ ($n=3$, $l=2$, $m_l=1$) обозначается символом $3d$. В табл. 2 приведены символы атомных орбиталей водородоподобного атома. Каждая из орбиталей (волновых функций) может быть представлена более удобно в виде произведения двух составляющих: радиальной $R(r)$, зависящей от квантовых чисел n и l , и угловой $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$, определяемой квантовыми числами l и m_l :

$$\chi_{n, l, m_l} = R(r)_n Y(\vartheta, \varphi)_l \Phi(\varphi)_{m_l}. \quad (5.2)$$

Радиальная составляющая, или радиальная амплитуда вероятности, позволяет рассчитать вероятность нахождения электрона в зависимости от расстояния его от ядра; угловая составляющая — вероятность нахождения электрона в зависимости от углов ϑ и φ , т. е. от направления радиус-вектора. Волновая функция χ , их произведение, позволяет рассчитать распределение вероятности нахождения электрона в атоме. Квадрат ее модуля $|\chi|^2$ дает плотность вероятности нахождения электро-

Таблица 2. Энергетические состояния и АО водородоподобного атома

Энергетический уровень	Энергия, ат. ед.	Степень вырождения (статистический вес)	Атомные орбитали		
			символ	квантовые числа	волновая функция $\chi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_l, m_l(\vartheta, \varphi)$
Первый (K)	$E_1 = -1/2$	1	1s	1 0 0	$N_1^* \exp(-Zr/a_0)$
Второй (L)	$E_2 = -1/8$	4	2s	2 0 0	$N_2(2 - Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0)$
			$2p_z$	2 1 0	$N_2(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \cos \vartheta$
			$2p_x$	2 1 1	$N_2(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \vartheta \times \cos \varphi^{**}$
			$2p_y$	2 1 -1	$N_2(Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \sin \vartheta \times \sin \varphi^{**}$
Третий (M)	$E_3 = -1/18$	9	3s	3 0 0	$N_3[27 - 18(Zr/a_0) + 2(Zr/a_0)^2] \exp(-Zr/3a_0)$
			$3p_z$	3 1 0	$N_3 \sqrt{6} (6 - Zr/a_0) (Zr/a_0) \times \exp(-Zr/3a_0) \cos \vartheta$
			$3p_x$	3 1 1	$N_3 \sqrt{6} (6 - Zr/a_0) (Zr/a_0) \times \exp(-Zr/3a_0) \sin \vartheta \cdot \cos \varphi^{**}$
			$3p_y$	3 1 -1	$N_3 \sqrt{6} (6 - Zr/a_0) (Zr/a_0) \times \exp(-Zr/3a_0) \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta^{**}$
			$3d_{z^2}$	3 2 0	$N_3 \sqrt{4/2} (Zr/a_0)^2 \times \exp(-Zr/3a_0) (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
			$3d_{xz}$	3 2 1	$N_3 (6 (Zr/a_0)^2 \times \exp(-Zr/3a_0) \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \times \cos \varphi^{**}$
			$3d_{xy}$	3 2 -1	$N_3 \sqrt{6} (Zr/a_0)^2 \times \exp(-Zr/3a_0) \sin \vartheta \cdot \cos \vartheta \times \sin \varphi^{**}$
			$3d_{x^2-y^2}$	3 2 2	$N_3 \sqrt{3/2} (Zr/a_0)^2 \times \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \vartheta \times \cos 2\varphi^{**}$
			$3d_{yz}$	3 2 -2	$N_3 \sqrt{3/2} (Zr/a_0)^2 \times \exp(-Zr/3a_0) \sin^2 \vartheta \times \sin 2\varphi^{**}$

* $N_1 = (Z^3/\pi a_0^3)^{1/2}$; $N_2 = 1/4(Z^3/2\pi a_0^3)^{1/2}$; $N_3 = 1/81(Z^3/3\pi a_0^3)^{1/2}$.

** Функции Φ_1 и Φ_2 соответственно Y_{11} и Y_{1-1} , так же как и χ_{211} и χ_{2-1} — комплексные. Здесь представлены действительные функции, полученные линейной комбинацией обеих комплексных функций. Отнесение чисел m_l к $p_x(+1)$ и $p_y(-1)$ поэтому условно. Знак «+» или «-» указывает на соответствующий знак в линейной комбинации Φ_1 и Φ_{-1} . То же относится к d-орбиталям (функции Y_{21} и Y_{2-1} , функции Y_{22} и Y_{2-2}).

на в любом участке пространства вокруг ядра. В одних участках плотность вероятности больше, в других меньше. Распределение плотности напоминает облако (рис. 4, а), которое называют облаком вероятности нахождения электрона или электронным облаком. При этом надо помнить, какой смысл вкладывается в это понятие, ибо электрон не облако, а частица, имеющая заряд и импульс.

Границу электронного облака, строго говоря, очертить нельзя, так как функция χ и ее квадрат превращаются в нуль только на бесконечности. Но так как величина χ спадает очень быстро, можно очертить поверхность, за которой амплитуда вероятности или ее квадрат $|\chi|^2$ становятся меньше очень малой величины, например одной сотой их максимального значения. Эта так называемая граничная поверхность имеет для

каждого состояния определенную форму. Например, сфера — граничная поверхность s -электронного облака (см. рис. 4, в).

Понятию электронного облака можно дать и другое толкование. Практически внутри граничной сферы сосредоточен заряд электрона, равный e . Произведение заряда электрона e на плотность вероятности $|\chi|^2$ представляет собой плотность электрического заряда в данной точке. Поэтому картина электронного облака передает также распределение электронного заряда в пространстве вокруг ядра. Понятие электронного облака — понятие статистическое, т. е. описывающее усредненное положение электрона, усредненное распределение электронного заряда.

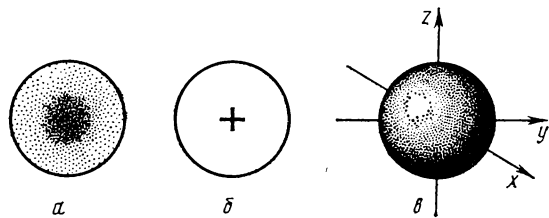


Рис. 4. Электронное облако для атома водорода в $1s$ -состоянии (а), графическое представление угловой функции атомной $1s$ -орбитали (б) и граничная поверхность электронного облака в $1s$ -состоянии (в)

Таким образом, описание стационарного состояния электрона в водородоподобном атоме дает атомная орбиталь — одноэлектронная волновая функция, характеризуемая совокупностью трех квантовых чисел n , l и m_l . При помощи ее можно рассчитать распределение электронной плотности в атоме и определить форму электронного облака вероятности. Атомные орбитали, являющиеся собственными функциями уравнения Шредингера, ортонормированы, т. е. подчиняются условию (3.12);

$$\int \chi_m^* \chi_n d\tau = \delta_{mn}.$$

Ортогональность двух АО определенного атома можно наглядно представить себе следующим образом. Первая описывает состояние электрона, при котором он локализован* в одной области пространства, вторая — в другой, причем обе области не совмещаются. Атомные орбитали, вернее плоские сечения их граничных поверхностей, представлены на рис. 5. Орбиталь s имеет форму сферы, p -орбиталь — форму объемной восьмерки, d -орбиталь — форму лепестка. Знаки «+» и «—» указывают на знак χ -функции. Орбиталь $1s$, например, имеет один знак во всей области, у p -орбиталей знаки двух долей противоположны.

Симметрия атомных орбиталей. Уже один взгляд на плоские сечения граничных поверхностей волновых функций говорит, что это фигуры, обладающие симметрией (рис. 5). В математическом описании симметричных фигур принято указывать элементы симметрии — центр сим-

* Локализовать (лат.) — ограничить что-либо определенным местом.

метрии i , ось симметрии C , плоскость симметрии σ , зеркально-поворотная ось S , относительно которых симметрично рассматриваемое тело. Определенными операциями симметрии фигуру или тело можно привести в положение, неотличимое и совмещаемое с исходным. Например, если на граничной поверхности любой из АО, изображенных на рис. 5, выбрать точку a и провести прямую через нее и атомное ядро, то на продолжении прямой, на том же расстоянии, что от a до ядра, находим точку, идентичную a . Эта операция называется отражением в центре или инверсией, а ядро в данном случае является центром симметрии. Совокупность элементов симметрии определяет симметрию фигуры. В математической теории групп эта совокупность определяет точечную группу симметрии. Роль симметрии в строении и свойствах атомов и молекул, в химических процессах весьма велика.

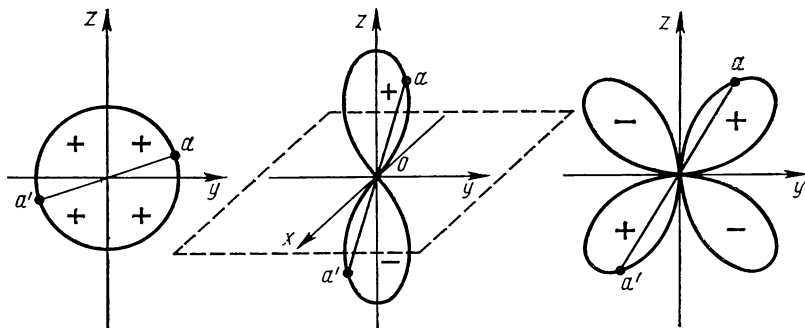


Рис. 5. Симметрия атомных орбиталей

Как видно из рис. 5, атомные орбитали s и d при операции инверсии (т. е. при замене координат x , y и z на $-x$, $-y$ и $-z$) не изменяют знака. Такие орбитали (или такие электронные состояния) называют четными и обозначают символом g от немецкого слова *gerade*. Напротив, орбитали p - и f -типа при инверсии изменяют знак. Их называют нечетными и обозначают символами u от немецкого слова *ungerade*.

§ 6. Основное состояние водородоподобного атома.

Энергия и распределение электронной плотности

Основное состояние водородоподобного атома — состояние с наименьшей энергией, описывается атомной орбиталью $1s$ (волновая функция χ_{100} , $n=1$, $l=0$, $m_l=0$). Состояние это невырождено. Соответствующая ему энергия (первый энергетический уровень) согласно (4.5) в атомных единицах

$$E_{1s} = -Z^2/2, \quad (6.1)$$

а для атома водорода ($Z=1$)

$$E_{1s}(\text{H}) = -1/2. \quad (6.2)$$

Энергия E_{1s} (Н), выраженная в см^{-1} , численно равна константе Ридберга $R_H = 109\,677,581 \text{ см}^{-1}$, или $13,597 \text{ эВ}$. Радиальная и угловая амплитуды вероятности равны:

$$R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad (6.3)$$

$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} = \text{const.} \quad (6.4)$$

Нормированная волновая функция состояния $1s$

$$\chi_{100} = R_{10}(r) Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (6.5)$$

где a_0 — так называемый первый радиус Бора — единица длины в атомной физике [$a_0 \approx 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($0,53 \text{ \AA}$)].

Анализ амплитуды вероятности χ_{100} начнем с угловой составляющей Y_{00} , так как угловая составляющая определяет симметрию АО и форму граничной поверхности электронного облака. Если описать вокруг ядра как центра сферу радиусом $1/2 \sqrt{\pi}$, то она будет графическим изображением функции Y_{00} , постоянной и положительной во всех направлениях (см. рис. 4, б). Последнее свойство функции важно при описании химической связи. Поскольку $Y_{00} = \text{const}$, то плотность вероятности углового распределения $|Y_{00}|^2$ также постоянна, т. е. не зависит от направления. Если задать определенным расстоянием от ядра, то вероятность найти электрон в направлении оси x та же, что и вдоль осей y и z или в любом ином направлении. Геометрическим местом точек равной вероятности нахождения электрона в этом случае будет сфера. Тем самым и граничная поверхность электронного облака $1s$ -орбитали оказывается сферической (см. рис. 4, в). Сечение этой поверхности плоскостью листа (zox) даст круг. Постоянство радиус-вектора окружности символизирует независимость вероятности нахождения электрона или электронной плотности от направления. Радиальная амплитуда вероятности $R_{10}(r)$ — экспоненциальная функция расстояния, экспоненциально убывает с расстоянием и ее квадрат (рис. 6). Плотность вероятности радиального распределения электрона в состоянии $1s$ равна:

$$|R_{10}|^2 = \text{const} e^{-2Zr/a_0}$$

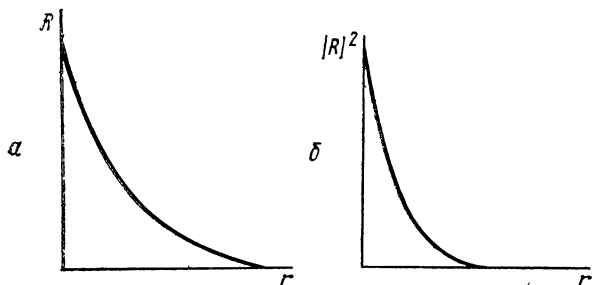


Рис. 6. Радиальная составляющая волновой функции (а) и ее квадрат (б) для $1s$ -состояния

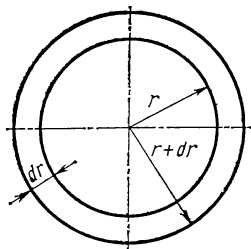


Рис. 7. Бесконечно тонкий сферический слой на расстоянии r от ядра

По такому же закону изменяется и квадрат амплитуды вероятности $|\chi_{100}|^2 = |R_{10}|^2 \cdot |Y_{00}|^2$. Квадрат амплитуды вероятности $|\chi_{100}|^2$ отличается от $|R_{10}|^2$ только постоянным множителем $|Y_{00}|^2 = 1/4\pi$. Если избрать определенное направление (например, ось x) и следовать вдоль него, радиальная амплитуда вероятности быстро убывает: для атома H уже на расстоянии $r = 1,5 \cdot 10^{-10}$ м ($1,5 \text{ \AA}$) величина $R(r) = 0,002$ от своего первоначального значения. Таким образом, плотность вероятности нахождения электрона вдоль избранного направления спадает практически до нуля уже на расстоянии $2 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-10}$ м ($2 - 3 \text{ \AA}$). Поэтому атомные

взаимодействия происходят при очень коротких расстояниях. Величина $|R|^2 dr$ представляет вероятность нахождения электрона вдоль избранного направления на элементе пути dr на расстоянии r от ядра. Наряду с этим важна вероятность нахождения электрона на расстоянии r в любых направлениях. Опишем вокруг ядра две сферы радиусами r и $r + dr$. Они ограничивают бесконечно тонкий сферический слой объемом $d\tau$ (рис. 7). Искомая вероятность находится умножением плотности вероятности $|R(r)|^2$ на объем шарового слоя $d\tau$ и равна $|R|^2 d\tau$.

Объем шара $\tau = \frac{4}{3} \pi r^3$, объем сферического слоя $d\tau = 4\pi r^2 dr$. Отсюда вероятность нахождения электрона в шаровом слое на расстоянии от r до $r + dr$, т. е. на любых направлениях, равна

$$|R|^2 d\tau = 4\pi r^2 |R|^2 dr = 4\pi D dr, \quad (6.6)$$

где

$$D = r^2 |R|^2 \quad (6.7)$$

D -радиальная функция распределения вероятности. Она определяет плотность вероятности нахождения электрона в бесконечно тонком шаровом слое на расстоянии r от ядра независимо от направления. Подставив R из (6.3) в (6.7), получим

$$D = r^2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0}$$

Так как степенной множитель в (6.7) растет, а экспоненциальный уменьшается с ростом r (рис. 8, а), величина D проходит через максимум (рис. 8, б). Расстояние r_{\max} , на котором вероятнее всего найти электрон, определяем из условия максимума радиальной функции распределения, дифференцируя D по r и приравнявая производную нулю:

$$r_{\max} = a_0/Z. \quad (6.8)$$

Для водородоподобных атомов расстояние, на котором вероятнее всего найти электрон, обратно пропорционально заряду ядра. Для атома водорода $Z = 1$ и

$$r_{\max} = a_0. \quad (6.9)$$

Таким образом, электрон в атоме водорода может находиться на разных расстояниях от ядра, но наиболее вероятно, согласно (6.9), встретить электрон на расстоянии, равном первому боровскому радиусу a_0 . Следует особо отметить, что хотя в силу волновых свойств электрона нельзя указать точное значение его координат, квантовая механика точно определяет наиболее вероятное расстояние электрона от ядра, а также среднее расстояние и средние значения других величин по формуле (3.13). Среднее значение расстояния электрона от ядра \bar{r} :

$$\bar{r} = \int \chi^* r \chi dt.$$

Для состояния $1s$

$$\begin{aligned} \bar{r}_{1s} &= \int \chi_{1s}^* r \chi_{1s} dt = \int r \chi_{1s}^2 dt = \int_0^{\infty} r \chi_{1s}^2 4\pi r^2 dr = \\ &= \int_0^{\infty} r \left(\frac{Z}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) 4\pi r^2 dr = \int_0^{\infty} 4r^3 \frac{Z}{a_0^3} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} dr = \\ &= \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z}. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Среднее расстояние электрона от ядра обратно пропорционально заряду ядра. Для атома водорода

$$\bar{r}_{1s}(H) = \frac{3}{2} a_0. \quad (6.11)$$

Для водородоподобного атома в любом квантовом состоянии

$$\bar{r} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right] \quad (6.12)$$

Из (6.12) следует, что среднее расстояние электрона от ядра в разных стационарных состояниях тем больше, чем больше главное квантовое число АО, следовательно, n характеризует помимо энергии также и протяженность атомной орбитали.

Найдем среднее значение потенциальной энергии атома H в состоянии $1s$. Для этого определим среднее значение обратного расстояния $\frac{1}{r}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r} \right) &= \int \left(\frac{1}{r} \right) \chi_{1s}^2 dt = \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{r} \right) \chi_{1s}^2 4\pi r^2 dr = \int_0^{\infty} \frac{1}{\pi a_0^3} \frac{1}{r} e^{-\frac{2r}{a_0}} 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^{\infty} r e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = \frac{1}{a_0}. \end{aligned} \quad (6.13)$$

Отсюда

$$\bar{U}_1(H) = \overline{-e^2/r} = -e^2/a_0. \quad (6.14)$$

Сумма средних потенциальной и кинетической энергий всегда равна полной энергии $E_1(H)$, которая согласно (4.4) равна $-e^2/2a_0$:

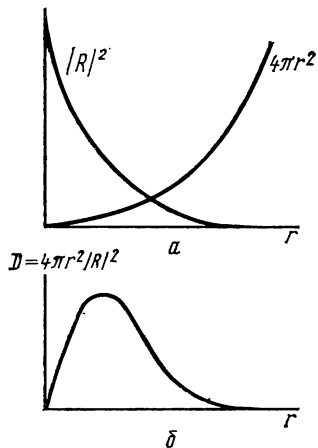


Рис. 8. Плотность вероятности нахождения $1s$ -электрона в бесконечно тонком шаровом слое на расстоянии r от ядра независимо от направления (без масштаба)

$$\bar{U}_1(\text{H}) + \bar{T}_1(\text{H}) = E_1(\text{H}) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}, \quad (6.15)$$

$$\bar{T}_1(\text{H}) = E_1(\text{H}) - \bar{U}_1(\text{H}) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0} + \frac{e^2}{a_0} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{a_0}. \quad (6.16)$$

В результате получаем соотношения:

$$\bar{T}_1(\text{H}) = -E_1(\text{H}); \quad \bar{U}_1(\text{H}) = 2E_1(\text{H}); \quad |\bar{U}_1(\text{H})| > \bar{T}_1(\text{H}). \quad (6.17)$$

Средняя кинетическая энергия равна полной энергии системы с обратным знаком, а средняя потенциальная энергия равна удвоенной полной энергии системы. Соотношение (6.17) известно как частный случай *теоремы вириала* для систем, где потенциальная энергия обратно пропорциональна расстоянию*. Оно справедливо как для водородоподобного атома, так и для многоэлектронных систем (атомов, молекул). Превышение потенциальной энергии над кинетической по абсолютной величине во всех случаях обеспечивает устойчивость системы.

Используя классическое выражение для T , из (6.16) можно рассчитать и среднюю скорость электрона в состоянии $1s$. Она имеет порядок 10^6 м/с, что составляет 1% скорости света. Для атома с зарядом Z она будет в Z раз больше. Поэтому для тяжелых атомов скорость электрона становится сравнимой со скоростью света, и учет этого явления (релятивистская поправка) становится необходимым.

§ 7. Возбужденные состояния водородоподобного атома

Все состояния водородоподобного атома с $n > 1$ называются возбужденными. Энергия их выше, чем у основного состояния. Возбужденные состояния вырождены относительно квантовых чисел l и m_l . Кратность вырождения по l и m_l равна n^{2**} .

Вырождение относительно l снимается, когда нарушается центральная симметрия поля, в котором движется электрон. В этом случае орбитали с одним и тем же главным квантовым числом n , но с различными азимутальными числами l отвечают разные, хотя и близкие, значения энергии E .

В магнитном поле снимается вырождение и относительно магнитного квантового числа m_l . Орбитали, отличающиеся только квантовым числом m_l , по-разному ориентируются в магнитном поле, и их взаимодействие с полем различно, отсюда и разное значение полной энергии атома в поле при одних и тех же числах n и l . В электрическом поле вырождение относительно m_l снимается частично: взаимодействие с полем за-

* Теорема вириала — соотношение, связывающее среднюю кинетическую энергию системы частиц, движущихся в конечной области пространства, с действующими в ней силами.

** Это следует из того, что квантовое число m_l принимает $2l + 1$ значений, а l , в свою очередь, $n - 1$ значение. Всего число возможных состояний при данном n или число АО с данным n равно

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + [2(n-1) + 1] = \frac{\{1 + [2(n-1) + 1]\} n}{2} = n^2.$$

висит от величины m_l , но не от ее знака; поэтому состояния, различие лишь по знаку m_l , имеют одинаковую энергию, а различные по величине $|m_l|$ — разную.

Рассмотрим состояние с $n=2$ (второй энергетический уровень). Оно вырождено четырехкратно, т. е. ему отвечают четыре АО, четыре-разных состояния с одной и той же энергией:

$$E_2 = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{4h^2}. \quad (7.1)$$

В атомных единицах

$$E_2 = -Z^2/8. \quad (7.1a)$$

Для атома водорода

$$E_2(\text{H}) = -1/8. \quad (7.2)$$

Состояния эти описываются волновыми функциями:

$$\begin{aligned} \chi_{200}(n=2, l=0, m_l=0), & \text{ символ } 2s; \\ \chi_{210}(n=2, l=1, m_l=0), & \text{ символ } 2p; \\ \chi_{211}(n=2, l=1, m_l=1), & \text{ символ } 2p; \\ \chi_{21-1}(n=2, l=1, m_l=-1), & \text{ символ } 2p. \end{aligned}$$

Первое из этих четырех состояний — $2s$. Угловая составляющая волновой функции Y_{00} тождественна с угловой составляющей состояния $1s$, как и для любого ns -состояния, поскольку определяется теми же значениями квантовых чисел $l=0, m_l=0$ [см. (6.4)]. Поэтому граничная поверхность электронного облака $2s$ -электрона представляет собой сферу. Это справедливо для всех ns -состояний независимо от величины главного квантового числа n . Протяженность же электронного облака зависит от радиальной составляющей. Для $2s$ -состояния

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \quad (7.3)$$

Функция χ_{200} имеет вид

$$\chi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \quad (7.4)$$

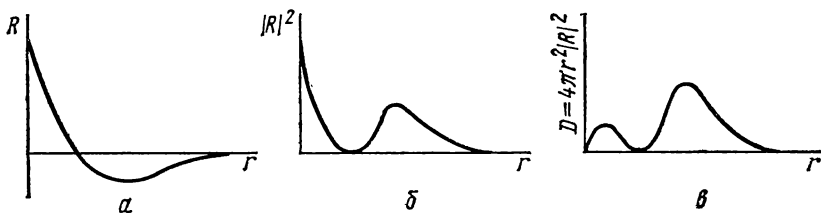


Рис. 9. Радиальная составляющая волновой функции (а), ее квадрат (б) и плотность вероятности нахождения $2s$ -электрона на расстоянии r от ядра в бесконечно тонком шаровом слое (в)

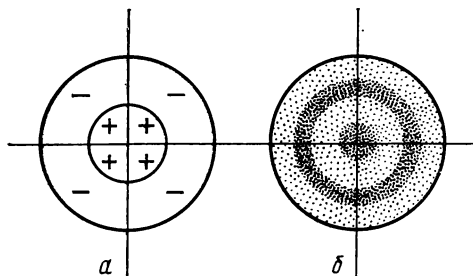


Рис. 10. Сечение волновой функции (а) и электронное облако в $2s$ -состоянии (б)

рис. 9. Наличие узла в функциях (7.3) и (7.4) приводит к двум максимумам на кривой распределения D . Соответственно электронное облако сферически симметрично с двумя максимумами и узловой поверхностью (рис. 10). Среднее расстояние электрона от ядра в $2s$ -состоянии для атома водорода в соответствии с (6.12) $\bar{r}_{2s} = 6a_0$. Таким образом, протяженность электронного облака значительно больше, чем в состоянии $1s$. Отношение $\bar{r}_{2s} : \bar{r}_{1s} = 4:1$, т. е. то же, что в теории Бора.

Рассмотрим состояния $2p$ ($n=2, l=1, m_l=0, \pm 1$). Три $2p$ -состояния характеризуются одной и той же радиальной функцией

$$R_{21}(r) = \text{const } r e^{-Zr/2a_0}. \quad (7.5)$$

Распределение плотности вероятности D напоминает распределение плотности для $1s$ -электрона, отличаясь от него тем, что найти электрон вероятнее всего на расстоянии от ядра, равном $4a_0$.

Угловая же составляющая волновой функции $2p$ -электрона (и распределение электронной плотности в зависимости от направления) резко отличается от угловой составляющей для s -состояния. Это относится не только к $2p$, но к любым p -состояниям: $3p, 4p$ и т. д., так как угловая составляющая волновой p -функции зависит от квантовых чисел $l=1$ и m_l , но не от n . В соответствии с тремя значениями m_l ($0; +1$ и -1) имеются три разные угловые функции для p -состояния.

Первое возможное состояние характеризуется числом $m_l=0$;

$$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta, \quad (7.6)$$

где ϑ — угол между радиус-вектором и осью z . За ось z выбирается направление внешнего поля. Для координат r, ϑ и φ она служит полярной осью. Область существования функции Y_{10} представляет собой тело вращения, напоминающее объемную восьмерку. На рис. 11, а представлено сечение фигуры угловой составляющей p -функции плоскостью $хоz$. Над плоскостью $хоу$, перпендикулярной ей, функция Y_{10} положительна, под плоскостью $хоу$ — отрицательна. При описании химической связи различие в знаках двух долей p -функции оказывается весьма важным. Квадрат угловой функции $|Y_{10}|^2$ всегда положителен. Граничная

Из (7.4) следует, что R_{20} и χ_{200} равны нулю на расстоянии $r = 2a_0/Z$ и при $r > 2a_0/Z$ становятся отрицательными (рис. 9). Точка перехода амплитуды вероятности через нуль называется *узловой точкой*. Квадрат амплитуды вероятности и ее радиальной составляющей, так же как и радиальная функция распределения вероятности D , положительны при всех r . Зависимость D от расстояния представлена на

поверхность квадрата угловой функции (рис. 12) тоже тело вращения, пространственная «восьмерка», более сплюснутая, чем в случае самой угловой составляющей. Ее сечение плоскостью xoz см. на рис. 11. Отрезок $AO = 3/4\pi$ отвечает максимальному значению плотности вероятности, которое достигается в направлении оси z ($\vartheta = 0$). Отрезок $OC < OA$ показывает, что вероятность найти электрон в направлении OC на том же расстоянии от ядра меньше, чем в направлении оси z , но больше, чем в направлении оси x . В узловой плоскости xoy вероятность нахождения электрона равна нулю. Рис. 11, б показывает, что в отличие от s -состояния электронное облако в состоянии p обладает не сферической, а осевой симметрией. Осью облака для электрона с $m_l = 0$ служит ось z . Это преимущественное направление, в котором находится электрон во внешнем поле. Поэтому его принято называть p_z -электроном. Во внешнем поле проекция вектора импульса p -электрона принимает значение, зависящее от магнитного квантового числа m_l . Для p_z -электрона $l_z = 0$, т. е. вектор l перпендикулярен направлению поля.

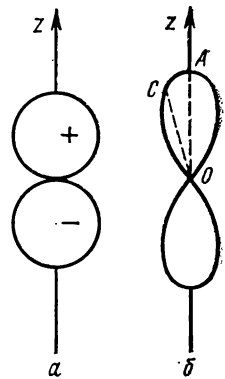


Рис. 11. Плоские сечения угловой $2p_z$ -функции (а) и ее квадрата (б)

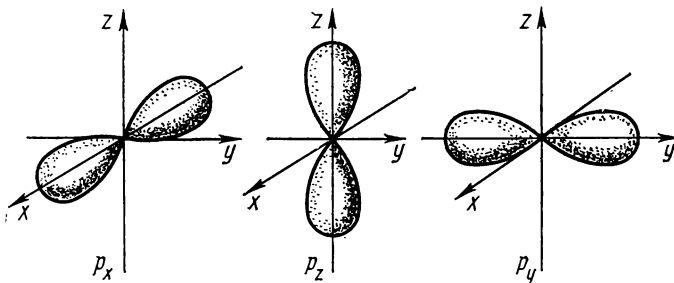


Рис. 12. Поверхности квадрата угловых p_x , p_y , p_z -функций (орбиталей)

Второе и третье возможные p -состояния характеризуются квантовыми числами $m_l = \pm 1$. Угловые функции Y_{11} и Y_{1-1} — комплексные. Однако из них можно образовать путем линейной комбинации две ортонормированные функции Y и Y , действительные (см. § 3 и рис. 12). Этими действительными функциями мы будем пользоваться в дальнейшем, условно сохранив символы Y_{11} и Y_{1-1} , где знаки «+» и «—» указывают только на знак, с которым выполнялась линейная комбинация, и только условно отнеся Y_{11} к $m_l = 1$ и Y_{1-1} к $m_l = -1$. Тогда второму p -состоянию отвечает угловая функция

$$Y_{11} = (\sqrt{3}/2 \sqrt{\pi}) \sin \vartheta \cdot \cos \varphi. \quad (7.7)$$

Электронное облако идентично с тем, что рассмотрено, но осью его служит ось x , почему состояние обозначается символом p_x . Третье возможное p -состояние характеризуется угловой функцией.

$$Y_{1-1} = (\sqrt{3}/2 \sqrt{\pi}) \sin \vartheta \cdot \sin \varphi. \quad (7.8)$$

Осью электронного облака, идентичного с p_x и p_z , служит ось y , символ состояния p_y . Формулы (7.6) — (7.8) поясняют зависимость плотности вероятности для p -состояний от направления. Для запоминания удобна аналогия с выражением координат x , y и z через полярные координаты [см. формулы (4.2)].

Подробный анализ угловой составляющей волновой функции p -электронов вызван тем, что она определяет форму электронного облака и

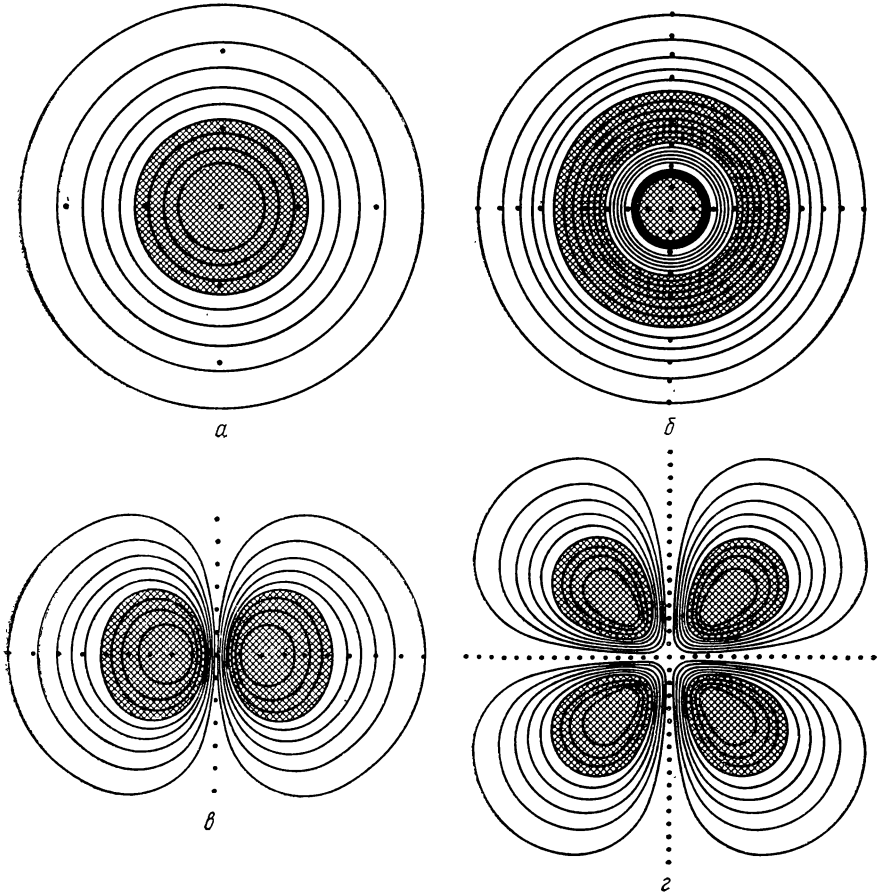


Рис. 13. Распределение электронной плотности для различных состояний атома водорода. Одно деление шкалы равно 1 а.е. длины. Контуры охватывают 10, 20, ..., 90% электронной плотности. Заштрихованный участок включает 40% общей плотности;

a — 1s-состояние; $б$ — 2s-состояние; $в$ — 2p-состояние; $г$ — 3d-состояние

играет большую роль при образовании химической связи. Атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ представляют собой произведение соответствующих радиальных и угловых составляющих. Одновременное совмещение радиального и углового распределения [1] представлено на рис. 13. Волновая функция (АО) может быть записана в лаконичной форме. Например,

$$\chi_{2p_z} = R_{21}(r) Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \text{const } r e^{-Zr/2a_0} \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \vartheta = (r \cos \vartheta) (\text{const } e^{-Zr/2a_0}).$$

Первый множитель согласно (4.2) равен z , второй есть функция от r . Отсюда

$$\text{Аналогично } \left. \begin{aligned} \chi_{2p_z} &= zf(r). \\ \chi_{2p_y} &= yf(r). \\ \chi_{2p_x} &= xf(r). \end{aligned} \right\} \quad (7.9)$$

Атомные орбитали $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ принято называть эквивалентными орбиталями. Этим подчеркивается, что у них одни и те же значения квантовых чисел n и l , т. е. одна и та же энергия и одна и та же форма электронного облака. Аналогично $3p_x$ -, $3p_y$ -, $3p_z$ -орбитали — эквивалентные. Эквивалентные АО p_x , p_y и p_z — ортогональны (см. § 3). Это понятие становится особенно наглядным, если вспомнить, что восьмерки

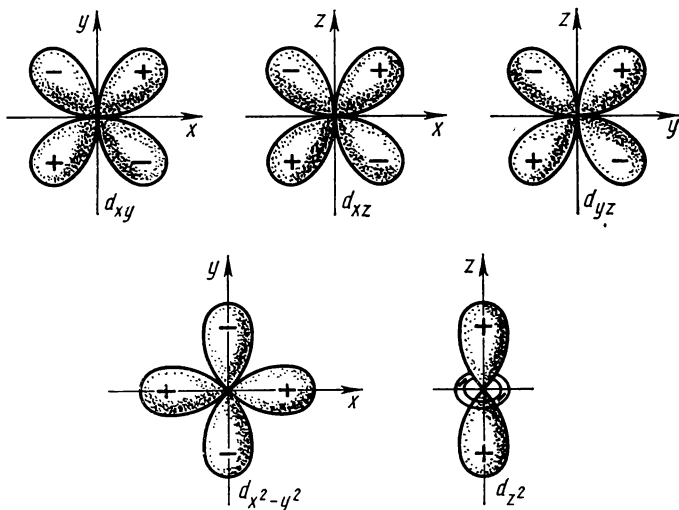


Рис. 14. Атомные d -орбитали

трех p -орбиталей во внешнем поле сосредоточены вдоль трех осей декартовых координат, т. е. во взаимноключающих направлениях (см. рис. 12). Такая особенность приводит к появлению направленных валентностей.

Рассмотрим атомные орбитали в третьем квантовом уровне. Одной и той же энергии, определяемой главным квантовым числом $n = 3$, от-

вечает $3^2 = 9$ вырожденных орбиталей. Квантовое число l принимает значения 0, 1 и 2, т. е. имеются три типа АО: $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять). Радиальная составляющая $3s$ -функции аналогична рассмотренной для $2s$ -атомной орбитали, но имеет две узловые поверхности вместо одной. (Число узлов во всех s -составляющих равно $n-1$.) Близка по виду к $2s$ - и радиальная составляющая $3p$ -функции. Протяженность орбиталей возрастает. $3s$ -Орбитали, как и все s -орбитали, имеют сферическую симметрию. Симметрия $3p$ -орбитали осевая (объемные восьмерки). Более сложны d -орбитали. Кривая радиальной функции распределения вероятности $3d$ -орбиталей $D = r^2 |R|^2$ напоминает по виду кривые для $1s$ - и $2p$ -орбиталей, $r_{\max} = 9a_0$. Угловая составляющая $3d$ -орбиталей (и любых nd -орбиталей) Y_{iml} определяется квантовыми числами $l=2$ и $m_l=0, \pm 1$ и ± 2 .* В зависимости от значения m_l пять d -орбиталей во внешнем поле ориентируются в пяти направлениях. При $m_l = 0$ электронная плотность сосредоточена, в основном, в направлении оси z . Электрон на этой орбитали обозначается символом d_{z^2} . При $m_l = \pm 1$ и ± 2 электронное облако имеет форму объемных лепестков, расположенных в различных плоскостях (рис. 14). Электроны на этих орбиталях обозначают символами d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} . Аналогично тому, как это сделано (в 7.9), волновые функции d -электронов могут быть записаны следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{d_{z^2}} &= \frac{1}{3} (3z^2 - r^2) f(r), \\ \chi_{d_{x^2-y^2}} &= (x^2 - y^2) f(r), \\ \chi_{d_{xy}} &= 2xyf(r), \\ \chi_{d_{xz}} &= 2xzf(r), \\ \chi_{d_{yz}} &= 2yzf(r). \end{aligned} \right\} \quad (7.10)$$

Формулы (7.10) объясняют происхождение символов d -орбиталей. Форма граничных поверхностей d -электронных облаков весьма существенна при объяснении химической связи в комплексных соединениях переходных металлов. На высших энергетических уровнях ($n \geq 4$) возникают f -орбитали ($l=3$). Угловая составляющая при этом напоминает рассмотренную только что для d -орбиталей.

§ 8. Уровни энергии водородоподобного атома. Спектр. Правила отбора

Допустимые для водородоподобного атома уровни энергии определяются формулой (4.5). Расстояние между двумя соседними уровнями, как следует из (4.5),

$$E_{n+1} - E_n = \frac{Z^2}{2} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right] = \frac{Z^2}{2} \frac{2n+1}{(n^2+n)^2} \quad (8.1)$$

по мере роста n уменьшается, стремясь к нулю при $n \rightarrow \infty$. Примером служит диаграмма уровней энергии атома водорода (рис. 15). Анало-

* $Y_{2\pm 1}$ и $Y_{2\pm 2}$ — комплексные функции. На рис. 14 представлены действительные функции, полученные как ортонормированные линейные комбинации комплексных функций.

гичны диаграммы и для водородоподобных атомов. Система уровней энергии определяет собой спектр атома. В стационарных состояниях, приведенных на диаграмме (рис. 15), атомы не излучают энергии. Согласно классическим представлениям излучать (поглощать) электромагнитные волны способны колеблющиеся электрический и магнитный диполи (а также соответствующие мультиполи). В стационарном состоянии электронный заряд симметрично распределен относительно ядра, и распределение это не изменяется, т. е. нет ни диполя, ни его изменения. Поэтому нет ни излучения, ни поглощения. Согласно квантовой механике излучение (поглощение) происходит только при переходе из одного стационарного состояния в другое. При этом изменяется распределение электронной плотности, что с классической точки зрения отвечает появлению дипольного момента в акте перехода. Анализ показывает, что атомная (молекулярная) система под влиянием возмущения, изменяющегося во времени, например под влиянием периодически изменяющегося электромагнитного поля (света), может совершать переходы из одного стационарного состояния в другое, поглощая при этом квант энергии $\varepsilon = h\nu = E'' - E'$. Время перехода ничтожно коротко. Время жизни в возбужденном состоянии около 10^{-8} с (за исключением особых случаев). Возвращаясь в основное состояние, атом (молекула) излучает квант с энергией $\varepsilon = h\nu$, и в спектре испускания наблюдается линия с частотой

$$\nu = \varepsilon/h = (E'' - E')/h. \quad (8.2)$$

Соотношение (8.2) называют условием частот Бора.

Интенсивность линии определяется вероятностью перехода или чис-

* Переходы могут совершаться и под влиянием столкновения с другим атомом и при электронном ударе.

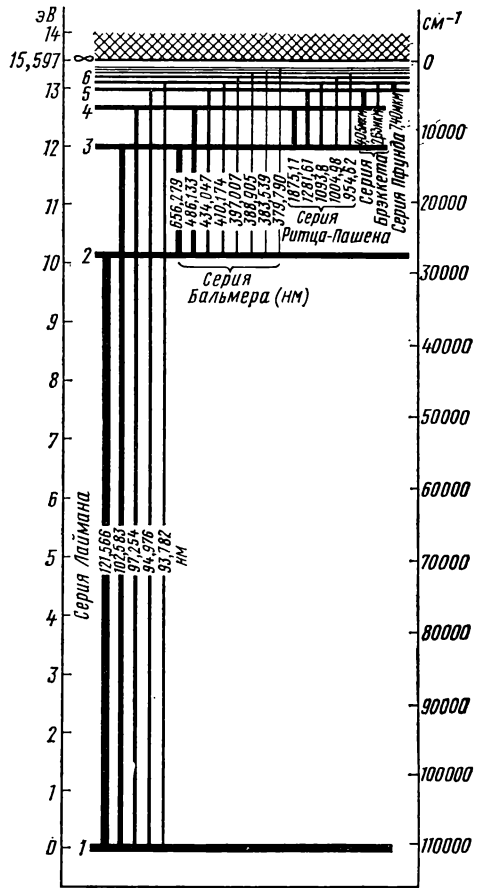


Рис. 15. Диаграмма уровней энергии атома водорода

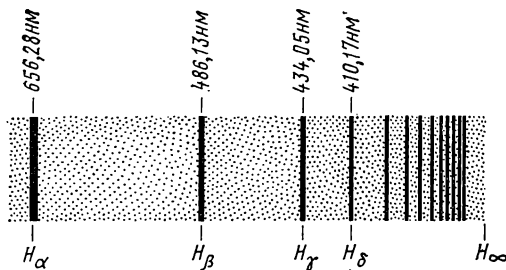


Рис. 16. Спектр испускания водородного атома в видимой и близкой ультрафиолетовой области (серия Бальмера):

H_{∞} — теоретическое положение границы серии.

в частности от их свойств симметрии. Если χ_n и χ_m — обе четные или обе нечетные функции, переход невозможен; отсюда следует наиболее общее правило Лапорта: электрические дипольные переходы разрешены только между четными и нечетными состояниями. Следовательно, переходы между состояниями $s \leftrightarrow s$, $d \leftrightarrow d$, $p \leftrightarrow p$, $f \leftrightarrow f$, $s \leftrightarrow d$ и т. п. запрещены, а разрешены переходы $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$ и т. п.

Квантовомеханический анализ приводит к так называемым правилам отбора: возможны переходы, при которых азимутальное квантовое число l изменяется только на единицу, а магнитное квантовое число m_l не изменяется или изменяется только на единицу:

$$\Delta l = \pm 1, \quad (8.3)$$

$$\Delta m_l = 0; \pm 1. \quad (8.4)$$

(О правилах отбора по спину см. §9.)

На изменение квантового числа n не накладывается никаких ограничений. На рис. 16 приведена серия Бальмера в спектре испускания водородного атома. Она вызвана переходами с уровней с любыми $n > 2$ на уровень с $n = 2$. При переходах с уровней $n > 1$ на уровень с $n = 1$ возникает серия Лаймана в УФ-спектре.

В каждой серии линии сходятся в сторону больших частот к граничной линии серии (пределу схождения), за которой начинается сплошной спектр. Частота граничной линии в спектре поглощения отвечает переходу с данного уровня на уровень с $n = \infty$, т. е. отрыву электрона от атома, ионизации атома. В серии Лаймана это частота $\nu_{\text{пр}} = (E_{\infty} - E_1)/h$. Энергия $\varepsilon = h\nu_{\text{пр}}$ представляет собой энергию ионизации. Кванты с энергией $\varepsilon > \varepsilon_{\text{пр}}$ не только вызывают ионизацию, но и передают избыток энергии $\varepsilon - \varepsilon_{\text{пр}}$ иону и электрону в виде кинетической энергии*. Поскольку последняя не квантуется, атом может поглощать любые кванты с $\varepsilon > \varepsilon_{\text{пр}}$, вследствие чего и возникает область сплошного спектра.

* В основном это кинетическая энергия электрона, как следует из закона сохранения импульса.

§ 9. Магнитные свойства электрона. Спин

«Уленбек и Гаудсмит в 1925 г. в работе, имеющей огромное значение, предложили считать, что электрон обладает не только электрическим зарядом, но также и магнитным и механическим моментами...»

Луи де Бройль

Согласно классическим представлениям при вращении электрона возникает магнитный момент. Квантовая механика показывает, что в атоме во всех стационарных состояниях, при которых момент импульса l отличен от нуля ($l \neq 0$); движение электрона приводит к возникновению электрического кругового тока. Последний создает магнитный момент M , называемый *орбитальным магнитным моментом*, направление которого противоположно направлению вектора l . Величина его составляющей относительно направления поля

$$M_z^{\text{орб}} = \frac{eh}{4\pi mc} m_l. \quad (9.1)$$

Множитель перед m_l включает только универсальные постоянные. Он представляет собой квантовую единицу магнитного момента μ_B , называемую магнетоном Бора*:

$$\mu_B = eh/4\pi mc. \quad (9.2)$$

Таким образом

$$M_z^{\text{орб}} = \mu_B m_l \quad (9.3)$$

во всех состояниях, если $m_l \neq 0$. Благодаря взаимодействию магнитного момента с полем собственные значения энергии E' электрона в магнитном поле с напряженностью H отличаются от собственных значений E в отсутствие поля на величину ΔE :

$$\Delta E = m_l \mu_B H. \quad (9.4)$$

Так как m_l принимает значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$, то каждый уровень E в сильном магнитном поле распадается на $2l + 1$ подуровней. Расстояние между подуровнями пропорционально напряженности поля. Тем самым в магнитном поле снимается вырождение относительно квантового числа m_l (рис. 17).

Казалось бы, что электрон в s -состоянии ($l = 0, m_l = 0$) не должен обладать ни моментом импульса, ни магнитным моментом. Между тем опыт Штерна и Герлаха неопровержимо доказал, что даже в s -состоянии атом водорода обладает магнитным моментом, для которого возможны две ориентации в магнитном поле (рис. 18). Объяснение этому факту дала гипотеза голландских физиков Уленбека и Гаудсмита (1925), которые постулировали, что наряду с орбитальным моментом импульса (угловым моментом) электрон обладает еще собственным

* В системе СИ $\mu_B = eh/4\pi m$.

моментом импульса — спином (spin — по-английски веретено) и, следовательно, собственным магнитным моментом. В модельном представлении это значит, что электрон не только совершает вращение по орбите вокруг ядра, но вращается еще и вокруг собственной оси, напоподобие веретена. Последнее представление не отображает истинных свойств электрона. Спин — чисто квантовое явление и аналогий в классической механике не имеет.

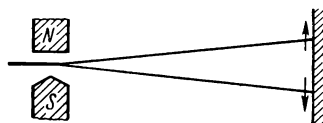
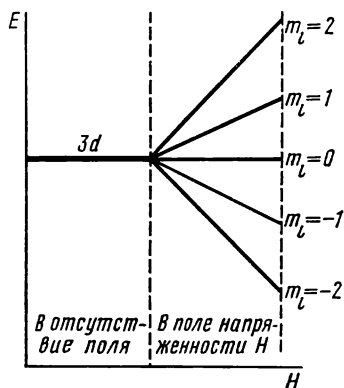


Рис. 18. Расщепление атомного пучка на две компоненты в неоднородном магнитном поле (опыт Штерна и Герлаха)

Рис. 17. Расщепление уровней энергии водородоподобного атома в магнитном поле ($3d$ -состояние)

Вектор спина обозначают через s . Величина вектора выражается соотношением, аналогичным (4.7) для орбитального момента

$$|s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{\hbar}{2\pi}, \quad (9.5)$$

где s — квантовое число, равное $1/2$ (не путать с s -состоянием!). Проекция вектора спина на направление внешнего поля

$$s_z = m_s \frac{\hbar}{2\pi}, \quad (9.6)$$

где m_s — спиновое магнитное квантовое число;

$$m_s = \pm \frac{1}{2}. \quad (9.7)$$

Вектор спина может ориентироваться в двух направлениях относительно поля так же, как и относительно вектора орбитального момента (орбитальное движение электрона создает магнитное поле!). Схему ориентации вектора в магнитном поле см. на рис. 3,б. Собственный магнитный момент электрона $M_{сп}$, связанный со спином, равен $\sqrt{3}\mu_B$, направление вектора $M_{сп}$ противоположно направлению вектора s , а его составляющая относительно направления поля — одному магнетону Бора* Благодаря взаимодействию орбитального и спинового магнитных моментов векторы l и s определенным образом ориентируются друг относительно друга и векторно складываются, образуя результирующий

* Фактически $M_z^{сп} = (1 + 0,0116) \mu_B$ из-за действия на электрон так называемых нулевых колебаний электромагнитного поля.

вектор полного момента количества движения j (спин-орбитальное взаимодействие):

$$j = l + s. \quad (9.8)$$

Величина вектора дается общим для всех моментов выражением, аналогичным (4.7) и (9.5):

$$j = \sqrt{j(j+1)} \frac{\hbar}{2\pi} \quad (9.9)$$

где j — квантовое число полного момента количества движения электрона. Так как вектор j может ориентироваться только параллельно или антипараллельно вектору l , то согласно (9.8) для j возможны два значения при данном l :

$$j_1 = (l + \frac{1}{2}) \quad \text{и} \quad j_2 = (l - \frac{1}{2}). \quad (9.10)$$

Во внешнем магнитном поле возникает пространственное квантование вектора j , аналогичное пространственному квантованию вектора l (рис. 3, а), вектор j имеет $2j + 1$ дозволённых ориентаций в поле. Проекция вектора j на направление поля

$$j_z = m_j (\hbar/2\pi).$$

Магнитное квантовое число m_j принимает $(2j + 1)$ значений от $-j$ до $+j$. С квантованием j связан эффект Зеемана — расщепление спектральных линий на несколько компонент при помещении излучающих атомов в слабое магнитное поле. (В слабом внешнем поле спин-орбитальное взаимодействие существует, в сильном оно исчезает.) Существование спина электрона объяснило опыт Штерна и Герлаха. Для $1s$ состояния атома водорода $l = 0$ и $m_s = 1/2$, откуда $j = 1/2^*$. Во внешнем магнитном поле возможны $2j + 1 = 2(1/2) + 1 = 2$ ориентации вектора j , в результате чего и происходит наблюдаемое расщепление атомарного пучка на две компоненты в опыте Штерна и Герлаха. Учет спина оказывается чрезвычайно важным при рассмотрении свойств атомов и молекул, химической связи, реакционной способности и т. п. Со спином электронов связаны, в основном, магнитные свойства парамагнитных и ферромагнитных веществ, явление проводимости и другие физические эффекты.

При исследовании спектров очень важным является правило отбора для квантового числа m_s :

$$\Delta m_s = 0 \quad (9.11)$$

и следующее из него и из (8.3)

$$\Delta j = 0, \pm 1. \quad (9.12)$$

Существование спина электрона, первоначально постулированное Уленбеком и Гаудсмитом, впоследствии было установлено теоретически в рамках релятивистского волнового уравнения Дирака (1927). Из уравнения Дирака следует, что состояние электрона в центральном поле (в частности, в водородоподобном атоме) зависит от четырех координат,

* В этом случае нельзя писать $j = 1/2$ и $-1/2$, так как $l = 0$ и спин не может ориентироваться относительно несуществующего вектора l .

трех пространственных и четвертой — спиновой (σ) и характеризуется четырьмя квантовыми числами n , l , m_l и m_s . Координатой спиновой функции служит значение квантового числа m_s . Состояние электрона описывается полной волновой функцией φ , которая может быть представлена как произведение координатной функции χ Шредингера (АО) и функции спина η :

$$\varphi = \chi\eta.$$

Такое описание предполагает, что функции χ и η — независимы, т. е. является приближенным. Спиновая функция может иметь только два выражения η_+ и η_- соответственно двум значениям координаты σ — магнитного квантового числа спина $m_s = \pm 1/2$. Поэтому одной координатной функции χ -отвечают две полные волновые функции, называемые *спин-орбиталями*:

$$\varphi_+ = \chi\eta_+, \quad \varphi_- = \chi\eta_- \quad (9.13)$$

Удобны также принятые символы для спин-орбиталей: вместо φ_+ символ χ (когда $m_s = 1/2$) и вместо φ_- символ $\bar{\chi}$ (когда $m_s = -1/2$).

Глава III. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

§ 10. Многоэлектронные системы. Принцип Паули

«...Паули выдвинул замечательную идею о том, что ... два электрона не могут находиться в строго тождественных квантовых состояниях ... Принцип Паули имеет фундаментальное значение при построении волновой механики системы ... Этот принцип является следствием волновой механики, однако он ей не противоречит».

Луи де Бройль

Атомы всех элементов, кроме атома водорода, так же, как молекулы и кристаллы, — многоэлектронные системы. При рассмотрении многоэлектронных систем мы должны принимать во внимание фундаментальный закон природы, открытый В. Паули (1925) при изучении атомных спектров, принцип антисимметрии электронных волновых функций, или принцип Паули.

Рассмотрим систему из двух электронов, например атом He. Какая волновая функция задает его состояние? Для одного электрона в центральном поле ядра состояние задается атомной спин-орбиталью φ , характеризуемой набором четырех квантовых чисел и зависящей от трех пространственных координат и одной спиновой:

$$\varphi_{n_l m_l m_s} = \varphi(r_i \vartheta_i \sigma_i).$$

Коротко обозначим ее

$$\varphi_i = \varphi_i(q_i),$$

где q_i — набор четырех координат электрона. Полная волновая функция атома $\Phi = \Phi(x_1 y_1 z_1 \sigma_1 x_2 y_2 z_2 \sigma_2)$ может быть задана приближенно в виде

$$\Phi' = \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2), \quad (10.1)$$

если считать электроны независимыми. Выражение (10.1) для двухэлектронной системы или аналогичное для многоэлектронной системы

$$\Phi = \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2) \varphi_3(q_3) \dots \varphi_n(q_n)$$

составляется на основании правила умножения вероятностей. Вероятность сложного события (здесь — состояния атома) равна произведению вероятностей независимых событий (состояний отдельных электронов). В действительности электроны в атоме (молекуле) взаимодействуют и поэтому не могут считаться независимыми. Физически определяется состояние атома в целом, а не состояния отдельных электронов. Однако принятое приближение, в котором состояние каждого электрона в многоэлектронной системе описывается его квантовыми числами, оказывается достаточно хорошим.

Следует учитывать, что все электроны тождественны и неразличимы. Поэтому обмен двух электронов местами не влияет на энергию системы. Следовательно, в том же энергетическом состоянии атом можно описать и функцией, образованной из (10.1) перестановкой координат электронов:

$$\Phi'' = \varphi_1(q_2) \varphi_2(q_1)^*. \quad (10.2)$$

Итак, одному энергетическому состоянию отвечают две функции Φ' и Φ'' , отличающиеся перестановкой координат. Обе они частные линейно независимые решения волнового уравнения Шредингера (с учетом спина) для одного и того же энергетического состояния. Общее решение такого уравнения (см. § 3) представляет линейную комбинацию частных решений (10.1) и (10.2):

$$\Phi = \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2) \pm \varphi_1(q_2) \varphi_2(q_1). \quad (10.3)$$

Решение со знаком «+» является симметричным по отношению к перестановке координат электронов (Φ при этом не меняет знака). Второе решение со знаком «—» называют антисимметричным (при перестановке координат функция Φ меняет знак):

$$\Phi_- = \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2) - \varphi_1(q_2) \varphi_2(q_1). \quad (10.4)$$

* Здесь и далее, говоря о координатах и их перестановке, имеем в виду пространственные координаты и спин:

$$\begin{aligned} \varphi_1(q_1) & \text{ означает } \varphi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(r_1 \vartheta_1 \varphi_1 \sigma_1), \\ \varphi_2(q_2) & \text{ означает } \varphi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(r_2 \vartheta_2 \varphi_2 \sigma_2). \end{aligned}$$

Перестановка координат приводит к $\varphi_1(q_2)$ и $\varphi_2(q_1)$:

$$\begin{aligned} \varphi_1(q_2) & \text{ означает } \varphi_{n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}}(r_2 \vartheta_2 \varphi_2 \sigma_2), \\ \varphi_2(q_1) & \text{ означает } \varphi_{n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}}(r_1 \vartheta_1 \varphi_1 \sigma_1). \end{aligned}$$

Переставив координаты, получим

$$\Phi_{-}^{\pm} = \varphi_1(q_2) \varphi_2(q_1) - \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2) = -\Phi_{-}. \quad (10.5)$$

Какое из этих двух решений отвечает реальной системе? Фундаментальный закон природы — принцип Паули — говорит, что системы, составленные из электронов, описываются исключительно антисимметричными полными волновыми функциями. Поэтому с учетом принципа Паули следует пользоваться выражением

$$\Phi = \varphi_1(q_1) \varphi_2(q_2) - \varphi_1(q_2) \varphi_2(q_1), \quad (10.6)$$

которое может быть записано в виде детерминанта:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) \end{vmatrix} \quad (10.7)$$

Аналогична запись полной волновой функции атома (системы) с n электронами:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_n) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(q_1) & \varphi_n(q_2) & \dots & \varphi_n(q_n) \end{vmatrix} \quad (10.8)$$

Из обобщенной формулировки принципа Паули следует известный *запрет Паули*: в атоме не может быть двух (и более) электронов с совпадающими значениями всех четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s . Действительно, если у двух электронов, описываемых полными волновыми функциями φ_1 и φ_2 , значения всех квантовых чисел одинаковы, т. е. $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2$, $m_{l_1} = m_{l_2}$, $m_{s_1} = m_{s_2}$, то $\varphi_{n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}}(q_1) = \varphi_{n_2, l_2, m_{l_2}, m_{s_2}}(q_1)$. А при равенстве $\varphi_1(q_i) = \varphi_2(q_i)$ две строки детерминанта (10.7) или (10.8) оказываются одинаковыми. В этом случае детерминант Φ равен нулю. Так как полная волновая функция атома отлична от нуля, то следовательно, $\varphi_1 \neq \varphi_2$ т. е. данной совокупностью квантовых чисел n , l , m_l и m_s в атоме может описываться только один электрон. Запрет Паули действует не только в атомах, но и в молекулах, вообще в системах, содержащих электроны.

§ 11. Многоэлектронные атомы. Орбитальное приближение

«Опыт многих лет... показал, что метод самосогласованного поля является наилучшим подходом в теории атомов, молекул и твердых тел».

Дж. Слейтер

Свойства атома обусловлены строением его электронной оболочки и энергией связи электронов с ядром. Распределение электронной плотности в многоэлектронном атоме, энергию связи электронов с ядром и другие физические характеристики в принципе можно найти решив урав-

нение Шредингера. Получить точное решение уравнения Шредингера для многоэлектронной системы невозможно. Для многоэлектронного атома сложность задачи заключается в том, что электрон движется уже не в центральном поле одного ядра, а в поле ядра и остальных электронов. Чтобы стали понятны возникающие трудности, рассмотрим атом гелия, самый простой из многоэлектронных атомов. Он состоит из ядра ($Z=2$) и двух электронов. Распределение электронной плотности в атоме и все его свойства описываются при помощи волновой функции X . Найти ее и полную энергию атома E можно, решив уравнение Шредингера, для атома гелия принимающее вид

$$\Delta_1 X + \Delta_2 X + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) X = 0. \quad (11.1)$$

Символы 1 и 2 в операторах Лапласа указывают, что дифференцирование X проводится по координатам первого и второго электронов. Потенциальная энергия определяется условиями задачи: каждый электрон в поле ядра и другого электрона:

$$U = -(Ze^2/r_1) - (Ze^2/r_2) + (e^2/r_{12}), \quad (11.2)$$

где первые два члена — энергия притяжения электронов 1 и 2 к ядру, третий член — энергия межэлектронного отталкивания. Подстановка (11.2) в (11.1) дает

$$\Delta_1 X + \Delta_2 X + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}} \right) X = 0. \quad (11.3)$$

Присутствие в (11.3) члена e^2/r_{12} делает невозможным разделение переменных и тем самым точное решение уравнения. Аналогичная ситуация существует и в классической физике, где задача трех тел не решается точно. Однако приближенные решения в механике трех тел возможны с любой заданной точностью приближения, благодаря чему в системе трех тел Земля — Луна — ракета удастся посадить ракету на Луну в точно рассчитанном месте в заданный момент времени. Аналогично этому и в квантовой механике можно найти приближенное решение задачи атома гелия и других многоэлектронных атомов.

Именно межэлектронное отталкивание (e^2/r_{12}) не позволяет точно решить уравнение (11.3). Самым простым и грубым или *нулевым* приближением будет поэтому полностью пренебречь межэлектронным отталкиванием, т. е. положить

$$(e^2/r_{12}) = 0, \quad (11.4)$$

что заведомо неверно! В этом случае электроны можно считать независимыми, и полная энергия системы выражается суммой энергий каждого электрона:

$$E = E_1 + E_2, \quad (11.5)$$

а волновая функция X — произведением волновых функций отдельных электронов:

$$X = \chi_1 \chi_2 \quad (11.6)$$

(вероятность нахождения двух независимых электронов в двух точках пространства равна произведению вероятностей нахождения каждого из них в соответствующей точке, как следует из теории вероятности) При условии (11.4) и подстановке (11.5) и (11.6) в (11.3) последнее распадается на два независимых уравнения Шредингера для одноэлектронной системы:

$$\Delta_1 \chi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_1 + \frac{e^2}{r_1} \right) \chi_1 = 0,$$

$$\Delta_2 \chi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_2 + \frac{e^2}{r_2} \right) \chi_2 = 0.$$

Таким образом, $\chi_1(\chi_2)$ — одноэлектронная волновая функция (собственная функция водородоподобного атома) или атомная орбиталь, определяемая квантовыми числами n , l и m_l . В нулевом приближении волновая функция атома является произведением одноэлектронных волновых функций (атомных орбиталей водородоподобного атома), а энергия атома — суммой одноэлектронных энергий. Насколько хорошо нулевое приближение? Согласно (11.5) для атома гелия в основном состоянии

$$E^0(\text{He}) = E_1 + E_2 = 2E_{1s}, \quad (11.7)$$

где E_{1s} — энергия электрона в основном состоянии водородоподобного атома с $Z=2$ (иона He^+), согласно (4.5), равная $-(Z^2/2) = -(4/2) = -2$ ат. ед.; отсюда в нулевом приближении $E(\text{He}) = (-2)2 = -4$ ат. ед. Опыт показывает, что отрыв обоих электронов атома гелия требует в сумме $-E(\text{He}) = 2,904$ ат. ед. Различие очень существенно и связано с тем, что пренебрегают отталкиванием электронов*, но порядок величины энергии оказывается правильным. Волновая функция атома в нулевом приближении

$$\chi = \chi_1 \chi_2 = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0} r_1} e^{-\frac{Z}{a_0} r_2} = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1 + r_2)} \quad (11.8)$$

Таким образом, нулевое приближение дает возможность составить известное представление об устойчивости атомной системы. Оно позволяет приближенно описать распределение электронной плотности в атоме $|\chi|^2$ через атомные орбитали водородоподобного атома. Чтобы получить лучшее приближение, надо учесть межэлектронное отталкивание, которым пренебрегли.

В настоящее время наиболее широко из всех приближенных методов такого учета применяется метод самосогласованного поля (ССП-метод), предложенный Хартри (Великобритания) и развитый с учетом принципа Паули советским физиком В. А. Фоком** (а также его современные модификации). В СП-методе Хартри волновая функция атома составляет в виде произведения одноэлектронных волновых функций

$$\chi = \chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_n. \quad (11.9)$$

* Энергия отталкивания здесь ~ 30 эВ $\approx 3 \cdot 10^6$ Дж/моль.

** Изложение метода Хартри — Фока см., например, в [к-1].

В ССП-методе межэлектронным отталкиванием не пренебрегают, но заменяют действие на данный электрон полей всех остальных электронов таким полем V , которое усреднено по положению всех остальных электронов и приближенно равно их суммарному действию (поле *атомного остова*). Действие этого поля на данный электрон зависит от координат только данного электрона. Это делает возможным разделение переменных в уравнении Шредингера, после чего остается решить одноэлектронное уравнение (3.7) с заменой $U = -Ze^2/r_j$ на $U = -Ze^2/r_j + V(r_j)$. Усреднение энергии электростатического взаимодействия электронов выполняется, как обычно, на основании формулы (3.13) с использованием волновых функций электронов. Для начального усреднения могут быть взяты, например, водородоподобные функции (или близкие к ним) χ_j^0 . Полученный путем усреднения вклад всех электронов в потенциальную энергию j -го электрона $V(r_j)$ суммируется с его потенциальной энергией в поле ядра ($-Ze^2/r_j$). Полученное таким образом значение потенциальной энергии j -го электрона в поле ядра и остальных электронов подставляется в одноэлектронное уравнение Шредингера (3.7), решение которого дает улучшенную одноэлектронную волновую функцию χ'_j , отличную от исходной. Затем с этой функцией повторяют усреднение энергии межэлектронного взаимодействия, и с новым значением потенциальной энергии электрона вновь решают уравнение Шредингера (3.7); с новой функцией χ'_j вновь повторяют весь процесс, и так до тех пор, пока результаты предыдущей и последующей стадий не совпадут. Этот способ поиска лучшей функции χ_j называется самосогласованием, а U_j — самосогласованным полем j -го электрона. Найденная таким образом волновая функция атома в методе Хартри (11.9) представляет произведение самосогласованных одноэлектронных волновых функций, описывающих каждый из электронов в поле ядра и всех остальных частиц (АО Хартри). Сумма полученных собственных значений уравнения (3.7) дает полную энергию атома

$$E = \sum_{j=1}^N E_j. \quad (11.10)$$

Полная волновая функция атома по Хартри представляет собой произведение спин-орбиталей $\Phi = \varphi_1 \cdot \varphi_2 \cdot \dots \cdot \varphi_n$ и не удовлетворяет принципу Паули (см. § 9).

В методе ССП, развитом Фоком (метод Хартри — Фока), используются функции, учитывающие принцип Паули. Так, для атома с двумя электронами волновая функция примет вид (10.7)

$$\Phi = A \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) \end{vmatrix}$$

а для атома с n электронами — (10.8)

$$\Phi = A \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) & \dots & \varphi_i(n) \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) & \dots & \varphi_k(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}$$

где A — нормировочный множитель: $A = 1/\sqrt{n}$. Так как каждая спин-орбиталь φ_i (q_i) зависит от координат только данного электрона, его движение описывается как независимое от координат остальных электронов. Поэтому самая лучшая функция Хартри — Фока Φ не учитывает явление корреляции электронов — их стремление избегать друг друга. Вследствие этого энергия, рассчитанная по Хартри — Фоку, $E_{\text{ХФ}}$ отличается от истинной энергии атома E на некоторую величину, называемую энергией корреляции:

$$\epsilon_{\text{корр}} = E - E_{\text{ХФ}}.$$

Так, для атома гелия $E_{\text{ХФ}} = -2,868$ ат. ед., $E = -2,904$ ат. ед., откуда $\epsilon_{\text{корр}} = -0,036$ ат. ед.

Рассмотренное приближение ССП Хартри — Фока называют орбитальным приближением*. Его главные особенности:

1. Волновая функция атома Φ строится из одноэлектронных волновых функций, АСО Хартри — Фока.

2. Атомные орбитали ХФ отличаются от водородоподобных, но также характеризуются тремя квантовыми числами: n , l и m_l , а АСО — четырьмя квантовыми числами: n , l , m_l и m_s .

3. Энергия атомной орбитали E_i равна сумме кинетической энергии электрона, потенциальной энергии притяжения его к ядру и усредненной потенциальной энергии, обусловленной отталкиванием его от всех остальных электронов.

4. Энергия атомной орбитали приближенно равна энергии ионизации, т. е. энергии отрыва электрона с этой орбитали (теорема Кушменса).

5. Полная энергия атома E равна сумме орбитальных энергий всех электронов минус полная энергия их усредненного отталкивания:

$$E = \sum E_i - E_{\text{уср. отт.}} \quad (11.11)$$

Вычитание $E_{\text{уср. отт.}}$ необходимо, так как отталкивание каждой пары электронов учитывалось дважды при расчете орбитальных энергий, один раз для i -го, второй — для j -го электрона.

6. В орбитальном приближении ССП-метода принципиально невозможно учесть явление корреляции — стремление электронов избегать друг друга.

Метод Хартри — Фока используется для расчета распределения электронной плотности в атомах (рис. 19) и молекулах, орбитальных энергий и других физических характеристик. Развитие вычислительной техники в последние годы позволило провести расчеты методом Хартри — Фока по уравнению Дирака** для всех атомов периодической системы [2].

В связи с тем, что АО Хартри — Фока получаются не в виде аналитических функций, а в виде таблиц, что неудобно, Слейтер разработал метод (1930) для определения приближенных волновых функций атомов.

* Его называют также одноэлектронным приближением.

** Оно отличается от уравнения Шредингера учетом релятивистских эффектов (эффектов, предсказываемых теорией относительности).

В этом методе АО является хорошим приближением к АО Хартри-Фока, но задана в аналитической форме (АО Слейтера). Угловая функция распределения имеет известную симметрию *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбиталей. Радиальная составляющая выражена как

$$R(r) = Ar^{n_{\text{эфф}}-1} \cdot e^{Z_{\text{эфф}}/n_{\text{эфф}}}, \quad (11.12)$$

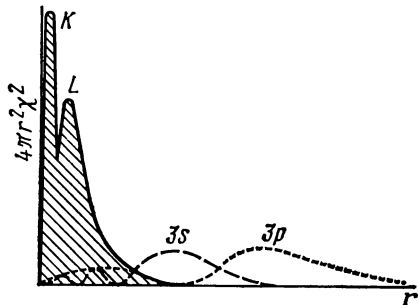


Рис. 19. Радиальное распределение плотности внешнего электрона атома натрия в 3*s*- и 3*p*-состояниях

где $Z_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд, действующий на данный электрон; $n_{\text{эфф}}$ — эффективное главное квантовое число; A — нормировочный множитель. Атомные орбитали Слейтера — безузловые. Величины $Z_{\text{эфф}}$ и $n_{\text{эфф}}$ выбираются так, чтобы рассчитанные по (11.12) свойства атомов лучшим образом удовлетворяли экспериментальным значениям. Соответствие между найденными $n_{\text{эфф}}$ и n — следующее:

n	1	2	3	4	5	6
$n_{\text{эфф}}$	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Величина $\gamma = Z - Z_{\text{эфф}}$ называется коэффициентом экранирования и показывает, насколько заряд ядра, действующий на данный электрон, нейтрализуется остальными электронами (электронами остова). Расчет γ производится по несложным правилам (см., например, [к-52]). Коэффициенты экранирования γ и эффективные заряды ядер атомов $Z_{\text{эфф}}$ по Слейтеру (для внешних электронов) для первых элементов периодической системы приведены ниже:

Атом	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
γ	0	0,30	1,70	1,95	2,40	2,75	3,10	3,45	3,80	4,15	8,80
$Z_{\text{эфф}}$	1	1,70	1,30	2,05	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85	2,20

В табл. 4 приложения приведены более точные значения γ , рассчитанные Клементи с сотр. для атомов всех элементов. Значения γ по Клементи рассчитаны с функциями ССП так, чтобы удовлетворять минимуму энергии атома [3]. Различие между ними и γ по Слейтеру существенно для атомов, следующих за аргоном. Энергия электрона в атоме вычисляется по формуле (4.5) с заменой Z и n соответственно на $Z_{\text{эфф}}$ и $n_{\text{эфф}}$:

$$E_i = Z_{\text{эфф}}^2 / 2n_{\text{эфф}}^2. \quad (11.13)$$

Так как замена Z на $Z_{\text{эфф}}$ (11.13) учитывает межэлектронное отталкивание, энергия атома приближенно равна сумме электронных энергий, рассчитанных по (11.13).

Наглядную картину многоэлектронного атома можно нарисовать на основе обобщения результатов квантовомеханических расчетов: мыс-

лённо выделим в n -электронном атоме один рассматриваемый электрон. Тогда остальные $n - 1$ электронов вместе с ядром составят атомный остов. Реальный потенциал, действующий на данный электрон, можно заменить суммой потенциала ядра и усредненного потенциала остальных $n - 1$ электронов (псевдопотенциал). Эффективный заряд остова $Z_{\text{эфф}} = Z - \gamma$. Поле, создаваемое атомным остовом, хотя и не кулоновское, имеет центральную симметрию, как и поле ядра в водородоподобном атоме, благодаря чему и здесь квантовые числа n и l сохраняют свое значение. Однако в отличие от водородоподобного атома энергия электрона зависит не только от n , но и от l : электрон движется в поле не одного ядра, но остова, и энергия электрона зависит от того, как он поляризует остов (нарушает его центральную симметрию) и как он проникает внутрь остова. Поляризация же и проникновение зависят от типа орбитали, т. е. от квантового числа l . Электроны в атоме можно разделить на *квантовые слои*. Квантовый слой или уровень — совокупность электронов с данным главным квантовым числом n :

Квантовый слой (уровень)	K	L	M	N	O	P	Q
Главное квантовое число	1	2	3	4	5	6	7

На рис. 19 отчетливо проявляются максимумы радиальной функции распределения для первых трех уровней атома аргона. Внутри уровня электроны разделяются на подуровни s, p, d, f и т. д. в соответствии с квантовым числом l . Наиболее «проникающими» в данном квантовом слое являются s -орбитали, так как их максимумы лежат ближе всего к ядру, в ряду s -, p -, d - и f -подуровней «проникновение» уменьшается.

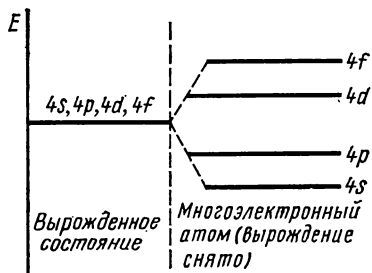


Рис. 20. Схема расщепления четвертого квантового уровня в многоэлектронных атомах

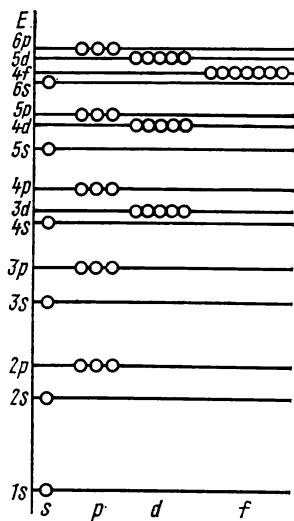


Рис. 21. Энергетические уровни электронов в многоэлектронных атомах: О — АО соответствующего уровня

Т а б л и ц а 3. Заполнение электронами энергетических уровней атомов

Сумма $n+l$	n	l	Состояние	Максимальное число электронов в данном состоянии*	Число элементов в периоде
1	1	0	1s	2} I	2
2	2	0	2s	2} 2	
3	2	1	2p	6} II	8
3	3	0	3s	2} 3	
4	3	1	3p	6} III	8
4	4	0	4s	2} 4	
5	3	2	3d	10} IV	18
5	4	1	4p	6} 5	
5	5	0	5s	2} 6	
6	4	2	4d	10} V	18
6	5	1	5p	6} 7	
6	6	0	6s	2} 8	
7	4	3	4f	14} 9	
7	5	2	5d	10} VI	32
7	6	1	6p	6} 10	
7	7	0	7s	2} 11	
8	5	3	5f	14} 12	
8	6	2	6d	10} VII	32
8	7	1	7p	6} 13	
8	8	0	8s	2} VIII	
...	

* Римская цифра указывает номер периода, в котором осуществляется заполнение электронами соответствующих состояний.

Поэтому в данном слое сильнее всего связаны с ядром s -электрон, затем p -электроны и т. д.; иначе говоря, в слое с данным главным квантовым числом n электроны различаются по энергии в зависимости от того, к какому из подуровней (s, p, d или f) они принадлежат, т. е. в зависимости от квантового числа l (рис. 20). Различие это растет с ростом заряда ядра. Таким образом, вырождение относительно квантового числа l в многоэлектронном атоме снимается.

В связи с зависимостью энергии электрона в многоэлектронном атоме от n и l «привычный» порядок уровней энергии изменяется (например, уровень $4s$ ниже, чем $3d$). На основании изучения спектров атомов и квантовомеханических расчетов установлена такая последовательность энергетических уровней в многоэлектронных атомах (рис. 21):

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f \cong 6d < 7p.$$

Эту последовательность надо иметь в виду при рассмотрении электронных конфигураций атомов. Для запоминания последовательности АО удобно пользоваться правилом Клечковского: АО располагаются в последовательности возрастания суммы квантовых чисел ($n+l$), причем в группе уровней с данным значением ($n+l$) первыми следуют уровни с меньшим значением квантового числа n (см. табл. 3).

§ 12. Электронные конфигурации атомов

Электронной конфигурацией называется распределение электронов атома по различным квантовым состояниям. Это распределение подчиняется двум условиям — принципу наименьшей энергии и запрету Паули. Запрет вытекает из принципа антисимметрии электронных волновых функций и состоит в том, что в атоме не может быть двух (или более) электронов со всеми одинаковыми квантовыми числами (см. § 10). Электрон, присоединяемый к атому, занимает в нем свободный уровень с наименьшей энергией. Если бы не запрет Паули, то все электроны в любом атоме занимали бы уровень $1s$. Но вследствие запрета Паули число электронов, занимающих данный уровень, строго ограничено. Оба указанных условия составляют «принцип построения» электронных конфигураций атомов и молекул.

Чтобы построить электронную конфигурацию, надо сначала определить, сколько всего электронов в атоме может одновременно находиться в разных квантовых состояниях в одном слое, в подуровне, на атомной орбитали:

1. Задано состояние электрона совокупностью четырех квантовых чисел n , l , m_l и m_s , т. е. задана спин-орбиталь. В этом состоянии в атоме (молекуле) может находиться не более одного электрона (принцип Паули).

2. Задана АО, т. е. состояние электрона с определенными тремя квантовыми числами n , l и m_l . Очевидно, на атомной орбитали может находиться не более двух электронов, один с $m_s = 1/2$, другой с $m_s = -1/2$. У третьего электрона с теми же n , l и m_l спин был бы равен $1/2$ или $-1/2$, т. е. значения четырех квантовых чисел совпали бы у двух электронов атома. Вследствие запрета Паули это невозможно. Схематически АО изображают квадратом, а электроны — стрелками, направление которых указывает взаимное расположение векторов спина (рис. 22).

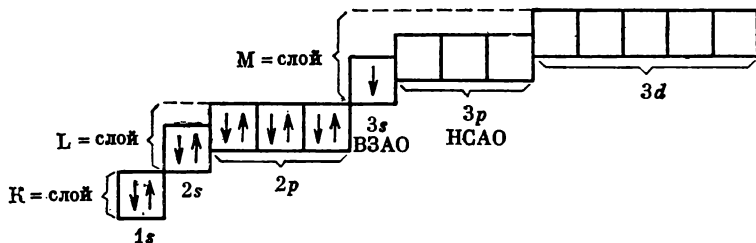


Рис. 22. Схема электронной конфигурации атома натрия

3. Задан подуровень (подслой, или подоболочка), т. е. состояние электрона с данными двумя квантовыми числами n и l . Электроны с данными n и l могут различаться квантовыми числами m_l и m_s . При данном l число состояний с различными m_l равно $2l + 1$ (см. § 4). Таким образом, подуровень содержит $2l + 1$ атомных орбиталей: s -уровень — одну, p -уровень — три, d -уровень — пять и f -уровень — семь АО. Это число надо удвоить, чтобы найти максимально возможное число электронов в подуровне, учитывая, что на одной АО можно разместить два электрона с разными значениями m_s . Поэтому число электронов в подуровнях не может превышать $2(2l + 1)$. Значения этого числа для разных подуровней приведены ниже.

Подуровень nl	ns	np	nd	nf
Квантовое число l	0	1	2	3
Число АО	1	3	5	7
Максимальное число электронов				
в nl -подуровне	2	6	10	14

4. Задан электронный квантовый уровень (слой) с главным квантовым числом n . Число атомных орбиталей с данным n равно n^2 (см. § 6). На одной атомной орбитали может находиться не более двух электронов

с антипараллельными спинами, следовательно, максимальное число электронов в квантовом слое равно $2n^2$. Число подуровней в слое равно n . Максимальное число электронов в слоях приведено ниже.

Квантовый уровень (слой)	Главное квантовое число (оно же номер слоя)	Число подуровней в слое	Максимальное число электронов в слое
<i>K</i>	1	1 ($1s$)	2
<i>L</i>	2	2 ($2s, 2p$)	8
<i>M</i>	3	3 ($3s, 3p, 3d$)	18
<i>N</i>	4	4 ($4s, 4p, 4d, 4f$)	32
<i>O</i>	5	5 ($5s, 5p, 5d, 5f, 5g$)	50

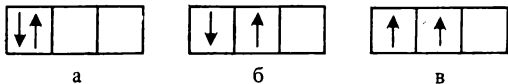
Теперь можно построить электронную конфигурацию любого атома. В качестве примера рассмотрим атом натрия, содержащий 11 электронов. Последовательность заполнения энергетических уровней дана на с. 49. Самый низкий уровень $1s$ атома натрия занимают два электрона, следующий за ним подуровень $2s$ — также два электрона, затем $2p$ -подуровень — шесть электронов и $3s$ -подуровень — оставшийся один электрон. Условная запись электронной конфигурации атома натрия $1s^2 2s^2 2p^6 3s$.

Поскольку *K*- и *L*-слои заполнены до предела, эту конфигурацию можно записать и так: $KL3s$, или $[\text{Ne}]3s$, учитывая, что конфигурация атома $\text{Ne}[1s^2 2s^2 2p^6]$ и есть *KL*. Схематически размещение электронов по АО и подуровням в атоме Na дано на рис. 22. Для химического поведения атома очень важной в электронной конфигурации является высшая занятая атомная орбиталь (сокращенно ВЗАО), а также низшая свободная атомная орбиталь (НСАО). Для атома натрия орбиталь $3s$ и есть ВЗАО, а НСАО является орбиталь $3p$, на которой уже нет электронов. Электронные конфигурации всех атомов периодической системы приведены в приложении.

§ 13. Атомные термы. Правила Гунда

Запись электронной конфигурации атома (см. § 12) еще не вполне точно отражает его состояние. Например, электронная конфигурация атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$ не говорит о том, одинаковы значения m_l у двух p -электронов или разные. А от этого зависит энергетическое состояние атома.

Рис. 23. Схема возможного заполнения $2p$ -орбиталей двумя электронами в атоме углерода



Если подуровни p -, d -, f - и т. п. неполностью заняты эквивалентными электронами, одной конфигурации отвечает несколько энергетических состояний, называемых *атомными термами*. Это результат взаимодействия электронов. Например, из схемы заполнения атомных орбиталей углерода двумя эквивалентными p -электронами (рис. 23) видно, что конфигурации $2p^2$ отвечает как состояние *a*, когда в атоме число неспаренных электронов равно нулю, так и состояния *б* и *в*, когда это число равно двум. Состояния *б* и *в* более устойчивы, чем *a*, так как электроны,

находясь на разных орбиталях, сильнее притягиваются к ядру, чем находясь вдвоем одну и ту же орбиталь и экранируя ядро друг от друга. В случае v , когда электроны на разных орбиталях имеют параллельные спины, они вследствие принципа Паули наиболее удалены друг от друга; что еще более стабилизирует систему*. Последнее состояние и будет основным, оно наиболее устойчиво в соответствии с *первым правилом Гунда*, согласно которому для данной конфигурации с эквивалентными электронами основным состоянием будет состояние с максимальным числом неспаренных электронов на вырожденных орбиталях (состояние с максимальным суммарным спином).

Рассмотрим вопрос подробнее с позиции векторной модели атома.

Электроны внутри атома взаимодействуют. Это взаимодействие сказывается в том, что векторы орбитальных моментов количества движения электронов складываются, давая вектор орбитального момента атома $L = \sum l_i$. Абсолютная величина этого вектора

$$|L| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (13.1)$$

где L — квантовое число, определяемое через азимутальные квантовые числа отдельных электронов. Например, для атома с двумя электронами, квантовые числа которых l_1 и l_2 , причем $l_1 > l_2$, возможны следующие значения L : $l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2$. Значение $L = l_1 + l_2$ отвечает условию, когда направление векторов моментов двух электронов одинаковое, а $L = l_1 - l_2$ противоположное. Другим взаимным ориентациям отвечают промежуточные значения L . Векторы спинов также складываются, давая вектор атомного спинового момента $S = \sum s_i$, абсолютная величина которого

$$|S| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (13.2)$$

где S — спиновое квантовое число атома, определяемое через спиновые квантовые числа электронов. Например, для атома с двумя электронами $S = 1/2 + 1/2 = 1$, если спины параллельны, или $S = 1/2 - 1/2 = 0$, если спины антипараллельны. Квантовое число S может быть целым (включая нуль) или полуцелым. Если в атоме есть k электронов, то $S = k/2, k/2 - 1, k/2 - 2, \dots, 1/2$ (при нечетном k) или 0 (при четном k). Так как движение электрона в многоэлектронном атоме даже грубо нельзя считать независимым из-за сильного межэлектронного взаимодействия, то для многоэлектронного атома физический смысл имеет только орбитальный момент импульса атома L , а не моменты отдельных электронов l ; последние служат лишь для расчета L . То же относится и к спину.

Итак, состояние атома можно охарактеризовать квантовыми числами L и S , определяющими орбитальный и спиновый моменты атома. Такое описание называют схемой Рассел — Саундерса** Одной и той же конфигурации могут отвечать состояния с различными значениями L и различными значениями S . Состояния эти сильно отличаются по энергии; в каждом из них векторы l ориентированы по-разному, в результате чего межэлектронное отталкивание вносит различные вклады в общую электронную энергию атома. Последнюю принято выражать в см⁻¹, а энергетические состояния с данными L и S называют атомными термами. Атомные термы обозначают прописной буквой латинского алфавита в соответствии со значениями квантового числа L ***:

Символ термина	S	P	D	F	G	H	...
L	0	1	2	3	4	5	...

* Иногда большую устойчивость приписывают уменьшению отталкивания электронов, находящихся на разных орбиталях. Это не верно [4].

** Для тяжелых атомов вместо схемы Рассел — Саундерса принимается другая схема (j - j -связь).

*** Символы как квантовых чисел, так и состояний атома аналогичны символам, описывающим отдельный электрон, но записываются прописными буквами.

Заметное влияние на энергию термина оказывает спин-орбитальное взаимодействие. Сущность спин-орбитального взаимодействия состоит в том, что как орбитальное движение электронов, так и спиновое, создают соответствующие магнитные моменты и таким образом взаимодействуют. Вектор спина S может ориентироваться в поле, создаваемом орбитальным моментом L согласно правилам пространственного квантования. Всего возможно $2S+1$ ориентации. При взаимодействии векторы орбитального момента и спина суммируются, образуя вектор J полного момента количества движения

$$J = L + S.$$

Величина вектора J

$$|J| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (13.3)$$

где J — квантовое число полного момента количества движения. Оно может принимать значения

$$L+S, L+S-1, \dots, L-S, \quad (13.4)$$

если $L > S$. Число возможных значений полного момента количества движения равно $2S+1$ (число ориентаций вектора S).

В результате спин-орбитального взаимодействия терм с данным L и с данным S является мультиплетным, т. е. разделяется на $2S+1$ близлежащих уровней, называемых компонентами мультиплета и отличающихся значением квантового числа J . Число $2S+1$ называют мультиплетностью термина. Терм называется синглетным, дублетным, триплетным, квартетным, квинтетным и т. д. при мультиплетности, равной соответственно 1, 2, 3, 4, 5 и т. д. Во внешнем магнитном поле наблюдается пространственное квантование вектора J , его проекция на направление поля равна

$$J_z = M_J \frac{h}{2\pi}.$$

Квантовое магнитное число M_J принимает значения $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$, всего $2J+1$ значений. В отсутствие поля при данном J существует $2J+1$ состояний с одинаковой энергией. Число $2J+1$ называют *статистическим весом* данного термина. Оно играет большую роль при вычислении электронной составляющей термодинамических функций атомарных газов.

Схема разделения конфигурации на термы и расщепления термов на компоненты приведена на рис. 24. Таким образом, данной конфигурации может отвечать несколько термов, различающихся по энергии. В полном символе атомного термина отражены все три квантовых числа L, S и J , от которых зависит энергия термина:

$$2S+1L_J.$$

В центре записывается символ термина, вверху слева — мультиплетность, внизу справа — квантовое число полного момента атома. Например, для атома углерода при конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ основным является терм с $L=1$ и $S=1$. Это терм 3P . Здесь J принимает значения 2, 1 и 0. Соответственно компоненты термина $^3P_2, ^3P_1$ и 3P_0 . Если $L < S$, квантовое число J принимает значения

$$S+L, S+L-1, \dots, S-L. \quad (13.5)$$

При этом мультиплетность является величиной формальной, т. е. число подуровней термина меньше, чем $2S+1$, оно равно $2L+1$ [см. (13.5)].

Попробуем записать символы атомных термов для простейших конфигураций. Атом H в состоянии $1s: L=l=0, S=s=1/2, J=j=1/2$. Терм S . Мультиплетность $2(1/2)+1=2$ (дублет). Символ термина: $^2S_{1/2}$ читается «дублет S ». Здесь $S > L$ и дублетность формальная, для термина возможно единственное состояние с $J=1/2^*$.

* Для всех термов S при различной формальной мультиплетности возможно единственное состояние, поскольку вектор спина не ориентируется каким-либо образом относительно несуществующего орбитального момента ($L=0$).

Атом He в состоянии $1s^2: L=L_1+L_2=0+0=0$. Терм S . Спины электронов антипараллельны (оба на одной орбитали $1s$), откуда спин $S=0$. Мультиплетность $2\cdot 0+1=1$ (синглет); $J=L+S=0+0=0$. Символ термина: 1S_0 читается «синглет S ». Так же, как для $1s^2$ -оболочки, термы всех заполненных оболочек (s^2, p^6, d^{10}, f^{14}) — синглет 1S_0 .

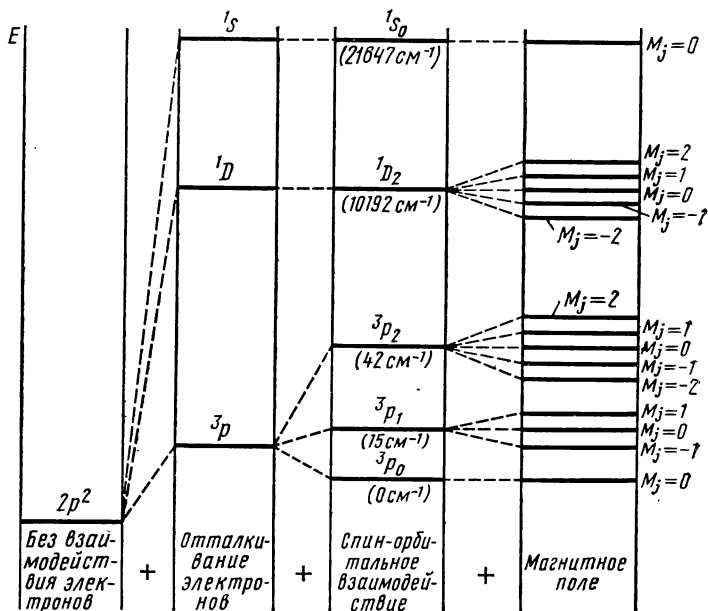


Рис. 24. Схема расщепления уровней для конфигурации $2p^2$

Определение термов других конфигураций облегчается тем, что заполненные квантовые оболочки вносят вклад, равный нулю, как в величину L , так и в величину S . Например, для атома натрия с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ терм $^2S_{1/2}$ определяется вкладом единственного валентного $3s$ -электрона. Для него $l=0$ и $S=1/2$, откуда $L=0, S=1/2$ и $J=1/2^*$. Одной и той же конфигурацией может отвечать несколько термов. Они различаются по энергии. Состояние с nižей энергией называют основным и принимают за нуль отсчета. В общем случае все возможные для данной конфигурации термы можно вывести на основании законов квантовой механики, руководствуясь запретом Паули. В табл. 4 приведены возможные термы для атомов с эквивалентными s - и p -электронами.

Таблица 4. Состояния эквивалентных электронов*

Электроны	Разрешенные состояния		
s	2S	—	—
p^2, p^5	—	2P	—
p^2, p^4	1S	3P	1D
p^3	4S	2P	2D
d	—	—	2D

* Основной терм — полужирным шрифтом.

Выбор основного термина из нескольких производится, пользуясь правилами Гунда:

1. Низшей энергией обладает терм с наивысшей мультиплетностью, т. е. с высшим значением спина.

2. Из термов с одинаковой мультиплетностью низшей энергией обладает терм с высшим значением квантового числа L .

3. При данном значении L и S низшей энергией обладает терм с минимальным $J (=L-S)$, если подоболочка заполнена менее чем наполовину, и с максимальным $J (=L+S)$, если подоболочка заполнена более чем наполовину.

Правила Гунда основаны на сопоставлении

* Такой же терм $^2S_{1/2}$ характерен для основного состояния атомов и всех остальных щелочных металлов, чем объясняется сходство их химических свойств и их спектров.

огромного числа спектроскопических измеренных значений энергии термов, сведенных в специальные таблицы [к-3]. Известны исключения из правил Гунда.

Вернемся к атому углерода с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$. Для него возможны термы 3P , 1D и 1S . Исходя из первого правила Гунда, основным термом атома углерода должен быть терм 3P . Ему отвечает конфигурация, у которой спины p -электронов параллельны. Компоненты триплета 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 . Их энергии соответственно 0, 15 и 42 см^{-1} в согласии с третьим правилом Гунда. Синглетные термы 1D_2 и 1S_0 отвечают конфигурациям со спаренными p -электронами. Согласно первому правилу Гунда, им отвечает более высокое значение энергии (10 192 и 21 647 см^{-1}). Эти состояния метастабильны, неустойчивы. Если термы одной конфигурации так значительно различаются по энергии, то возбуждение атома, приводящее к переходу электрона с одного подуровня на другой, требует еще большей энергии. Например, изменение конфигурации атома углерода с $1s^2 2s^2 2p^2$ до $1s^2 2s 2p^3$ (терм 5S) требует энергии $\sim 35\,000 \text{ см}^{-1}$ (4,35 эВ).

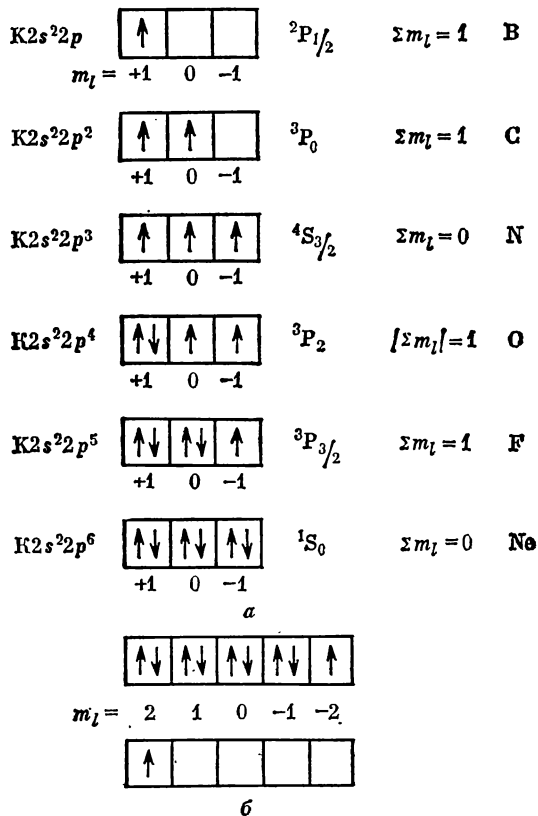


Рис. 25. Запись основных термов атомов с эквивалентными электронами согласно правилу Грегори:

a — p -электроны; b — d -электроны

Вывод всех дозволённых термов — задача сложная. Для нахождения терма основного состояния атома можно воспользоваться мнемоническим правилом Грегори. Рисуют схему валентных орбиталей (рис. 25). Подписывают значения m_l , отвечающие данному l , в последовательности, представленной на рис. 25, и в этой же последовательности заполняют электронами ячейки: сперва по одному, а затем добавляя остальные. Надо сложить m_l всех неспаренных электронов. Абсолютное значение этой суммы даёт величину L , т. е.

определяет символ термина. Написать мультиплетность уже не составляет труда. Рис. 25, α иллюстрирует применение правила Грегори для атомов второго периода с p -электронами. Легко заметить, что термы атомов с одним и двумя эквивалентными p -электронами, именно 2P и 3P , те же, что для атомов с $6-1=5$ и $6-2=4$ электронами. Это объяснимо. Заполненная p -электронная оболочка содержит шесть электронов. Нехватка в ней одного электрона, «электронная дырка», эквивалентна одному положительному электрону — позитрону. Поэтому термы атома с одним и пятью электронами, двумя и четырьмя электронами совпадают*. Аналогично и у атомов с эквивалентными d -электронами, где заполненная оболочка содержит 10 электронов, термы атомов с n и $10-n$ электронами совпадают. Это относится в первую очередь к ионам переходных металлов. Возьмем в качестве примера ионы Ti^{3+} и Cu^{2+} в основном состоянии. Конфигурация иона Ti^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$. Все оболочки, кроме $3d$, заполнены. Основной терм определяется исключительно d^1 -конфигурацией. По правилу Грегори (рис. 25, б) это терм 2D . Конфигурация иона Cu^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$. Аналогично находим основной терм 2D . Итак, у конфигураций d^1 и d^9 одинаковый терм — 2D . Также одинаковы термы d^2 и d^8 конфигураций (3F), d^3 и d^7 (4F), d^4 и d^6 (5D). Различаются одинаковые термы лишь значением квантового числа J . Конфигурации d^5 отвечает терм 6S и конфигурации d^{10} , очевидно, 1S .

Таким образом, для одной и той же электронной конфигурации атома возможны состояния с разными значениями L и S . Состояние с данным L и данным S определяет атомный терм ${}^{2S+1}L$. Мультиплетность $2S+1$ означает, что под влиянием спин-орбитального взаимодействия терм расщеплен на $2S+1$ компонентов, характеризуемых определенным значением квантового числа J . Каждому из компонентов терма отвечает определенная энергия. Различие по энергии между отдельными термами данной конфигурации значительно, а между компонентами данного терма — невелико, как видно из примеров для атома углерода. Система атомных термов подтверждается исследованиями магнитных и оптических свойств атомов.

§ 14. Магнитные свойства и спектры атомов

Магнитная восприимчивость — характеристика намагничивания тел. Различают диамагнитную и парамагнитную восприимчивость. Первая присуща всем атомам и связана с наводимым в них магнитным моментом. Вторая свойственна лишь тем, у которых есть постоянный магнитный момент. В атоме постоянный магнитный момент связан с полным спином атома и полным орбитальным моментом. Если спины всех электронов атома скомпенсированы так же, как и все орбитальные моменты (например, если терм атома 1S_0), то атом не обладает парамагнитными свойствами. Если полный орбитальный момент $J \neq 0$ то атом обладает собственным магнитным моментом, величина которого в магнетонах Бора

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)}, \quad (14.1)$$

где g — фактор Ланде.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Часто орбитальный момент $L=0$, тогда $J=S$, и магнетизм имеет чисто спиновое происхождение. В этом случае фактор Ланде $g_S = 2$ (или точнее 2,0023, см. с. 38) и

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)}. \quad (14.1a)$$

Формула (14.1) справедлива для атомов тел в состоянии газа, когда взаимодействие магнитных моментов соседних атомов практически равно нулю, и для тех случаев, когда этим взаимодействием можно пренебречь. Измерив μ и сравнивая его со значением, рассчитанным по (14.1), можно убедиться в правильности определений атомных термов.

* Различие электрона и дырки скажется лишь в «обращении» квантового числа J . Если для p -конфигурации основной терм ${}^2P_{1/2}$, то для p^5 -конфигурации — ${}^2P_{3/2}$ согласно третьему правилу Гунда.

Другой путь точного установления атомных (и молекулярных) термов — исследование спектров. Как правило, оптические спектры атома связаны с переходом одного из электронов внешнего слоя. Для атома характерны следующие правила отбора:

$$\begin{aligned}\Delta L &= \pm 1, \\ \Delta S &= 0, \\ \Delta J &= 0, \pm 1,\end{aligned}\tag{14.2}$$

но переход $J'=0 \rightarrow J''=0$ запрещен. Спектральные линии, наблюдаемые как результат перехода из одного состояния (терма) в другое, расщеплены в результате мультиплетности термов. Например, для натрия низший терм ${}^2S_{1/2}$, следующий 2P имеет два компонента ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$. Если энергия ${}^2S_{1/2}$ условно принята за нуль, значения компонентов 2P -терма равны 16 956 и 16 972 см^{-1} . Переход ${}^2S_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}$ и ${}^2P_{1/2}$ дает поэтому две линии, лежащие в спектре на очень близком расстоянии 26 см^{-1} . Это знаменитая дублетная (двойная) желтая линия натрия*. Изучение спектра позволяет таким образом определять мультиплетность термов.

Еще более полные сведения дает изучение расщепления линий в магнитном и электрическом полях. Оно связано с пространственным квантованием вектора J в поле. Проекция его на направление поля равна

$$J_z = M_J (h/2\pi),\tag{14.3}$$

где магнитное квантовое число полного момента

$$M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J\tag{14.4}$$

принимает $2J+1$ значений. Состояния с разными M_J имеют в магнитном поле разную энергию. Соответственно расщеплению уровня с данными J на $2J+1$ состояний происходит расщепление спектральной линии в магнитном поле (эффект Зеемана). В электрическом поле энергия зависит от абсолютной величины M_J , но не зависит от его знака, в связи с чем уровень с данным J расщепляется на $J+1$ состояний с разной энергией** (эффект Штарка). В эффекте Зеемана наблюдается наиболее полное снятие вырождения (см. рис. 24). Спектры водорода и щелочных металлов, имеющих всего по одному валентному электрону, наиболее простые, состоят из нескольких серий спектральных линий. Спектры других атомов более сложны, состоят из множества линий и полос. Но, как и в спектре водорода, в направлении возрастания частот расстояния между линиями в спектре сокращаются, линии сходятся к пределу (см. рис. 16). Предел схождения отвечает переходу электрона с высшей занятой орбитали атома ВЗАО на бесконечно удаленную орбиталь, т. е. ионизации атома, отрыву от него электрона. Для атома водорода предел схождения серии Лаймана отвечает ионизации атома из основного состояния $1s$.

§ 15. Потенциал ионизации и сродство атома к электрону

Потенциал ионизации. Изменение энергии в процессе отрыва электрона от атома, иона или молекулы в основном состоянии при 0 К



называется энергией ионизации. Энергию ионизации выражают в кДж/моль, в обратных сантиметрах и чаще всего — в электрон-вольтах (эВ) или просто в вольтах, в связи с чем для I принято и другое название потенциал ионизации (ПИ)***.

* Расстояние между компонентами дублета для атомов щелочных металлов сильно возрастает с величиной заряда ядра. То же справедливо и для компонентов мультиплетов всех атомов.

** Если J — полуцелое, то $J+1/2$ состояний.

*** эВ/молекула = 8065,48 см^{-1} = 96,485 кДж/моль.

Различают потенциалы ионизации разных порядков: первый (ПИ₁), второй (ПИ₂) и т. д., отвечающие последовательному отрыву электронов от атома (молекулы). Там, где специально не указано, под потенциалом ионизации понимают первый потенциал ионизации, отвечающий удалению электрона с ВЗАО.

Потенциал ионизации — важнейшая энергетическая характеристика атома. Он зависит от эффективного заряда ядра и главного квантового числа внешней электронной оболочки атома и отражает тонкие особенности электронной конфигурации, как, например, спаривание электронов с антипараллельными спинами и др. Потенциал ионизации является периодической функцией атомного номера элемента (рис. 26),

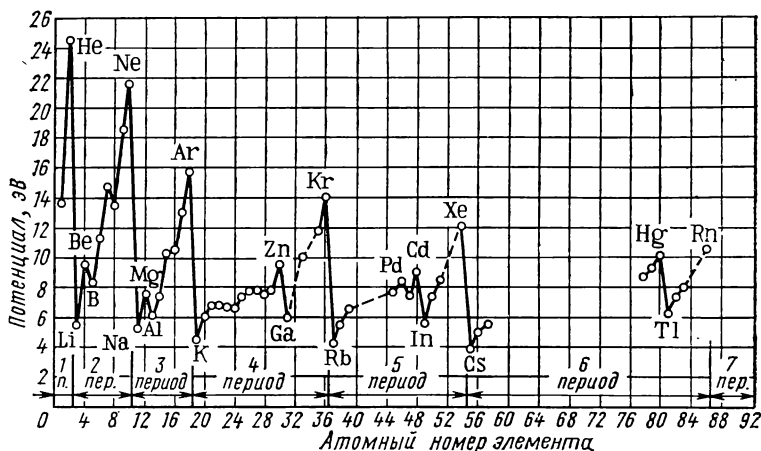


Рис. 26. Потенциал ионизации как функция атомного номера элемента

вследствие чего можно установить много корреляций между свойствами атомов и их потенциалами ионизации. Наиболее точно энергия ионизации атомов определяется из атомных спектров по пределу схождения. Энергия кванта, вызывающего ионизацию, т. е. энергия ионизации, связана с частотой предела схождения $\nu_{\text{предел}}$ соотношением

$$I = h\nu_{\text{предел}} \quad (15.1)$$

Энергию ионизации I можно определить также методом электронного удара по величине потенциала V ускоряющего поля, вызывающего ионизацию: $I = eV$. Для большинства атомов потенциалы ионизации найдены из предела схождения линий в спектрах. Для редкоземельных элементов был применен метод поверхностной ионизации атомов на раскаленном вольфраме, разработанный Н. И. Ионовым с сотрудниками. В последние годы для определения потенциалов ионизации атомов и молекул широко используется метод *фотоэлектронной спектроскопии* (ФЭС), предложенный Ф. И. Вилсовым, Б. Курбатовым и А. Н. Терениным (1961) и развитый Тернером (1962, Великобритания), а также метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС).

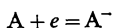
Методы ФЭС и РЭС. Данные методы основаны на хорошо известном явлении фотоэффекта. Фотонами строго определенной энергии выбивают электроны из атомов и молекул. Между энергией кванта $h\nu$, энергией ионизации I и кинетической энергией T выбитых из атома электронов на основании закона сохранения энергии устанавливается соотношение

$$h\nu = I + T. \quad (15.2)$$

Измеряя T и зная $h\nu$, из соотношения (15.2) определяют энергию ионизации $I = h\nu - T$ с точностью до 0,01—0,05 эВ.

Источником монохроматического излучения обычно служит разряд в атмосфере гелия при низком давлении с $h\nu = 21,22$ эВ [линия $\lambda = 58,4$ нм (584Å)]. Кванты данной энергии выбивают электроны не только с ВЗАО, но и других, не очень глубоко лежащих АО, что позволяет измерять ПИ с разных атомных орбиталей. Для определения ПИ с более глубоких АО используется особая лампа с разрядом в гелии с $h\nu = 40,7$ эВ [линия $\lambda = 30,4$ нм (304Å)]. Для этих же целей используется и рентгеновское монохроматическое излучение (РЭС). В спектре каждому орбитальному ПИ отвечает свой пик. При ионизации с вырожденных АО интенсивность выше, так как вероятность ионизации возрастает (например, для атома азота она втрое выше с p -АО, чем с s -АО). ФЭС и РЭС используются и для исследования молекул, где наряду с орбитальной энергией они дают сведения о колебательных состояниях молекул, их структуре и т. д. [к-7] и [к-39]. Метод ФЭС (РЭС) является мощным средством для изучения электронной структуры вещества — атомов, молекул, твердых тел. Особое значение он приобрел для исследования химической связи и для элементного химического анализа — электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) [к-41].

Сродство к электрону. Другой важной энергетической характеристикой атома является сродство атома к электрону (СЭ). Сродством к электрону называют изменение энергии в процессе присоединения электрона к атому или молекуле при 0 К (на низший незанятый уровень):



Для атомов галогенов, кислорода, водорода и некоторых других элементов этот процесс сопровождается выделением энергии. Присоединение электрона к атомам инертных газов, бериллия, магния и другим возможно без затраты энергии. Величину СЭ принято выражать в электрон-вольтах. Часто приводятся значения СЭ без указания знака. В этом случае имеют в виду экзотермический процесс.

Как и потенциал ионизации, сродство к электрону данного атома — функция его электронной конфигурации. Сродство к электрону определяют методами, основанными на поверхностной ионизации на раскаленном вольфраме, по минимальной энергии фотоотрыва электрона от отрицательного иона и др. Для многих атомов СЭ оценено различными расчетными методами [к-2] (см. также табл. 1 и 2 приложения).

«Иногда утверждают, что периодическую систему можно было бы вывести из наблюдений над атомными спектрами и применением квантовой теории. Такая возможность весьма сомнительна.

Люди, разрабатывавшие квантовую теорию и методы интерпретации атомных спектров, воспитывались на традициях, в которых менделеевская классификация была частью научного климата века. Разобраться в сложных атомных спектрах было бы невозможно без сознательного применения периодической системы. Квантовая теория, несмотря на ее триумф, не превзошла достижений Д. И. Менделеева в точном предсказании свойств до того неизвестных скандия, галлия и германия. Однако квантовая теория действительно устранила некоторые недостатки периодической системы.»

E. Cartwell, G. Fowles.
Valency and molecular structure.
London, 1956.

Строение электронной оболочки атома представляет особый интерес для химии. С перераспределением электронов в оболочках атомов и молекул связаны все химические превращения, поэтому химические свойства элементов определяются структурой электронных оболочек их атомов.

Естественно, что фундаментальный закон химии, открытый Д. И. Менделеевым, — периодический закон — должен найти себе объяснение в закономерности строения атомов, вскрываемой квантовой механикой. Периодичность в изменении химических свойств элементов при возрастании заряда ядра определяется периодическим повторением у определенных атомов строения внешних электронных оболочек. Легко заметить, что число электронов в последовательности от s^1 до ближайшей конфигурации s^2 (первый период) или p^6 (остальные периоды) равно 2, 8, 8, 18, 32 (табл. 3), т. е. совпадает с числом элементов в периодах системы Д. И. Менделеева и объясняет, почему именно столько элементов содержится в данном периоде. Период начинается элементом, у которого впервые в системе возникает новый квантовый слой, содержащий один s -электрон (щелочной металл), и оканчивается элементом, у которого впервые в этом квантовом слое достраивается шесть электронами p^6 -подоболочка (благородные газы)*. Очевидно, что номер периода равен главному квантовому числу электронов внешнего слоя. Например, атом натрия, открывающий третий период, и атом аргона, заканчивающий его, имеют конфигурации $K L 3s^1$ и $K L 3s^2 3p^6$ соответственно. Деление элементов на группы определяется строением внешней

* Исключение составляет первый период H—He.

электронной оболочки: число электронов внешнего квантового слоя равно номеру группы для всех элементов главных подгрупп I—VII групп. Число электронов внешнего квантового слоя плюс число электронов лежащей под ним *d*-подоболочки равно номеру группы у элементов побочных подгрупп I—VII групп периодической системы. Атомы всех благородных газов от Ne до Rn имеют внешнюю оболочку из восьми s^2p^6 -электронов. Сходство элементов одной и той же подгруппы определяется единым строением внешних оболочек. Например, у всех щелочных металлов внешняя оболочка состоит из одного *s*-электрона, у всех галогенов — из s^2p^5 -электронов и т. д.

Различие в свойствах элементов главных и побочных подгрупп объясняется различными способностями к экранированию поля ядра электронами второго снаружи слоя. Например, у атома калия внешний $4s$ -электрон экранирован подоболочкой $3p^6$, а у его соседа по группе, атома меди, внешний $4s$ -электрон экранирован подоболочкой $3d^{10}$. Электроны *p*-подоболочки, более «проникающие», чем *d*-электроны, образуют более прочный экран для внешнего электрона, поэтому эффективный заряд по Слейтеру для внешнего электрона атома натрия $Z_{эфф.}(\text{Na}) = 2,2$, а на внешний электрон атома меди действует эффективный заряд $Z_{эфф.}(\text{Cu}) = 3,7$. В результате внешний электрон атома натрия значительно подвижнее, чем у атома меди, это и объясняет различие в физических, оптических и химических свойствах этих двух элементов, принадлежащих к разным подгруппам первой группы. Аналогично обстоит дело и в других группах.

Существование в периодической системе особых семейств элементов также связано с особенностями строения электронных оболочек атомов. Так называемые переходные металлы — это элементы, у которых при практически неизменном внешнем слое заполняется электронами *d*-подоболочка. Это элементы от Sc до Zn в четвертом периоде, от Y до Cd в пятом. Число их в каждом большом периоде равно десяти, по числу электронов, заполняющих *d*-подоболочку. Семейства лантаноидов и актиноидов — элементы, у которых заполняется *f*-подоболочка при неизменном внешнем слое. В этих семействах по 14 элементов, что опре-

Т а б л и ц а 5. Изменение некоторых свойств атомов как периодическая функция порядкового номера

Атом	Терм	Z	$Z_{эфф}$ (по Слейтеру)	$r_{max} 10^{10}$ м [2]	ПИ, эВ [к-2]	СЭ, эВ [39]	Магнетизм
H	$2S_{1/2}$	1	1,00	0,529	13,599	0,754	пара-
He	$1S_0$	2	1,70	0,291	24,586	(-0,22)	диа-
Li	$2S_{1/2}$	3	1,30	1,586	5,392	0,620	пара-
Be	$1S_0$	4	2,05	1,040	9,323	(-2,5)	диа-
B	$2P_{1/2}$	5	2,60	0,776	8,298	0,86	пара-
C	$3P_0$	6	3,25	0,596	11,260	1,270	пара-
N	$4S_{3/2}$	7	3,90	0,488	14,534	0,0±	пара-
						±0,2	
O	$3P_2$	8	4,55	0,414	13,618	1,467	пара-
F	$2P_{3/2}$	9	5,20	0,360	17,423	3,39	пара-
Ne	$1S_0$	10	5,85	0,318	21,565	(-0,30)	диа-
Na	$2S_{1/2}$	11	2,20	1,713	5,139	0,548	пара-

деляется числом f -состояний, равным себе четырнадцати. И другие особенности периодической системы находят себе полное объяснение в раскрываемых квантовой механикой закономерностях строения электронных оболочек.

Рассмотрим изменения некоторых свойств атомов в последовательности изменения порядкового номера (заряда ядра) элемента (табл. 5). Водородом открывается первый период ($n = 1$). Электронная конфигурация s^1 определяет положение элемента в первой группе, но высокий ПИ и возможность образования иона H^- сближает его с галогенами. Гелием заканчивается первый период. Полностью застроенный электронный K -слой, высокий потенциал ионизации, суммарный спин, равный нулю, — все это обуславливает особую устойчивость электронной оболочки гелия, его химическую инертность и диамагнетизм его атомов.

Второй период образует атомы от Li до Ne . В направлении $Li-Ne$ растет эффективный заряд ядра, в связи с чем уменьшаются размеры атомов (см. r_{max}), возрастает потенциал ионизации и осуществляется, начиная с B , переход к неметаллам. Потенциал ионизации отражает не только рост $Z_{эф}$ в ряду $Li-Ne$, но и особенности электронных конфигураций: потенциал ионизации у бора ниже, чем у бериллия. Это указывает на упрочнение заполненных подоболочек (s^2 у бериллия). Более высокий потенциал ионизации азота по сравнению с кислородом указывает на повышенную прочность конфигурации p^3 , в которой каждая орбиталь занята одним p -электроном. Аналогичные соотношения наблюдаются и в следующем периоде у соседей $Mg-Al$ и $P-S$. У атомов второго периода отрыв электрона с внутреннего $1s^2$ -слоя требует такого высокого ПИ (75,62 эВ уже у лития), что в химических и оптических процессах участвуют только внешние электроны. Сродство к электрону в ряду $Li-F$ имеет тенденцию к возрастанию. Но у бериллия $2s^2$ оболочка заполнена, и сродство к электрону эндотермично так же, как и у гелия ($1s^2$). Обладая самым высоким потенциалом ионизации из всех неметаллов и высоким сродством к электрону, фтор является наиболее электроотрицательным элементом в периодической системе. Для атома неона $SЭ(Ne) = -0,22$ эВ. Оболочка s^2p^6 атома Ne , электронный *октет*, характеризуется суммарным нулевым спином и нулевым орбитальным моментом (терм 1S_0). Все это, вместе с высоким потенциалом ионизации и отрицательным сродством к электрону, обуславливает инертность неона. Такая же s^2p^6 конфигурация внешнего слоя характерна для всех элементов нулевой группы. Исследования последних лет показывают, что Rn , Xe , Kr и Ar дают химические соединения со фтором и кислородом. Очевидно, что s^2p^6 конфигурация не влечет как неперемutable следствие химической инертности. Все атомы со спаренными электронами (терм 1S_0) — диамагниты (He , Be , Ne и т. д.). Конфигурации внешнего электронного слоя у атомов 2-го и 3-го периодов, стоящих в одних и тех же группах, одинаковы, чем объясняется близость химических свойств элементов, стоящих в одних и тех же группах (сравните Na и Li в табл. 5). Но наблюдается и различие: элементы второго периода обладают постоянной валентностью, а третьего — переменной. Это связано с тем, что у атомов третьего периода есть вакантные d -состояния в третьем квантовом слое, а во втором слое таких соединений нет.

У следующего за аргоном калия новый электрон поступает в четвертый квантовый слой, хотя в третьем еще свободны d -орбитали. Это следствие того, что подуровень $3d$ лежит выше, чем $4s$. Электронная конфигурация К: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ или $KL3s^2 3p^6 4s^1$. Снова наблюдается низкое значение потенциала ионизации: ПИ (К) = 4,339 эВ. За кальцием с электронной конфигурацией $KL3s^2 3p^6 4s^2$ следует скандий с конфигурацией $KL3s^2 3p^6 3d 4s^2$. От скандия ($Z=21$) до цинка ($Z=30$) электроны заполняют вакантные $3d$ -орбитали. Образующиеся десять элементов переходных металлов имеют во внешнем слое по два (иногда по одному) s -электрона. Этим объясняется близость их свойств (все они металлы), потенциалы ионизации изменяются незначительно, от 6,54 у скандия до 7,724 эВ у меди). Недостроенный d -подуровень лабилен, d -электроны легко участвуют в образовании химических связей наряду с внешними s -электронами, с чем, в частности, связана способность переходных металлов к образованию комплексных соединений. В зависимости от условий число участвующих в связи d -электронов меняется, чем объясняется переменная валентность переходных металлов. Так как d -электроны атомов переходных металлов легко возбуждаются квантами света сравнительно небольшой энергии, соединения этих элементов поглощают свет в видимой области, т. е. окрашены.

Подуровень $3d$ заполняется до конца у меди, конфигурация атома которой $KL3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$ или $KLM4s$. У атома цинка конфигурация $KLM4s^2$, а далее от Ga до Kг застраивается $4p$ -подуровень до конфигурации $KLM4s^2 p^6$. Заполнение $3d$ -подуровня в 4-м периоде делает его «большим». В нем не 8, как во 2-м и 3-м, а 18 элементов. Аналогично строение атомов 18 элементов 5-го периода. В 6-м периоде 32 элемента благодаря тому, что у лантаноидов заполняются четырнадцатью электронами вакантные f -орбитали N -слоя. Электронные конфигурации атомов этих периодов, а также последнего, 7-го, полезно рассмотреть самостоятельно, пользуясь таблицей приложения.

Интересно отметить, что именно на основании квантовой теории Бор сделал вывод о существовании только 14 элементов-лантаноидов и предсказал, что элемент № 72, который искали среди лантаноидов, находится за пределами этой группы и является аналогом циркония. Это ускорило открытие гафния — элемента № 72.

Таким образом, квантовая теория объяснила особенности периодической системы, вскрыла физическую сущность периодического закона и тем самым способствовала его упрочению. В свою очередь периодический закон был той путеводной нитью, которой пользовались создатели квантовой механики и теории спектров.

«Я полагаю, что химическая связь — это не такая простая вещь, как некоторые, по-видимому, считают».

Р. С. Малликен

А. ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Глава IV. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

§ 17. Образование молекул из атомов.

Потенциальная кривая

Молекулой химики называют наименьшую частицу данного вещества, обладающую его основными химическими свойствами, способную к самостоятельному существованию. Можно дать более широкое определение, охватывающее помимо обычных молекул также молекулярные ионы (H_2^+ , LiH^+ , C_7H_7^+ и др.) и радикалы (OH , CH_3 и др.): молекула — физически устойчивая динамическая система из определенного числа ядер и электронов. Целесообразность такого определения в едином теоретическом подходе к исследованию этих трех типов частиц.

Говоря о физической устойчивости молекулы АВ, понимают под этим, что объединение атомов А и В в молекулу сопровождается понижением энергии системы до минимума: энергия молекулы ниже суммарной энергии невзаимодействующих атомов*.

Потенциальная кривая. Рассмотрим подробнее вопрос об энергии молекулы. Если отвлечься от поступательного движения молекулы как целого, то для нее характерны три вида движения: электронное (движение электронов в поле ядер), колебательное (колебания ядер около положения равновесия) и вращательное (вращение молекулы вокруг оси, проходящей через центр масс). Эти три вида движения связаны, т. е. влияют друг на друга, но в достаточно хорошем приближении (приближении Борна — Оппенгеймера), можно пренебречь их взаимным влиянием, и тогда энергия молекулы может быть условно представлена как сумма электронной, колебательной и вращательной энергии:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{вр}}$$

При этом $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{колеб}} \gg E_{\text{вр}}$. Энергия этих трех видов движения подчиняется квантовым законам, т. е. принимает строго определенные значения.

* Здесь и далее не принимается во внимание энергия в поле тяготения и кинетическая энергия поступательного движения молекулы или атома.

Остановимся на наиболее важной составляющей энергии молекулы — электронной энергии. Так как масса электронов в тысячи раз меньше массы ядер, скорость движения ядер очень мала по сравнению со скоростью электронов. Поэтому движение электронов в молекуле можно рассматривать, считая в каждый данный момент ядра неподвижными. В этом и состоит приближение Борна—Оппенгеймера. Данному фиксированному положению ядер будет отвечать определенное значение электронной энергии. Она включает кинетическую энергию движения электронов, энергию взаимодействия электронов друг с другом и энергию притяжения электронов к ядрам. Включим в нее также энергию отталкивания ядер на фиксированном расстоянии. Результирующую энергию также называют электронной. При этом название «электронная» будет указывать, что учитывается движение только электронов, но не ядер. Если положение ядер изменится, изменится поле, в котором движутся электроны, изменится и электронная энергия системы. В этом смысле электронная энергия будет функцией межъядерного расстояния. Обозначим ее как $\varepsilon_{эл}(r)$ (рис. 27). Если удалить атомы А и В на бесконечное расстояние, то электронная энергия системы будет равна сумме электронных энергий невзаимодействующих атомов:

$$\varepsilon_{эл}(\infty) = E_A + E_B = \sum E_{\text{атом}}.$$

При сближении ядер электронная энергия системы понижается и проходит через минимум при $r = r_e$. В положении минимума $\varepsilon_{эл}(r_e) = E_{эл}$, где $E_{эл}$ — строго определенная энергия электронного уровня молекулы. Межъядерное расстояние r_e , отвечающее минимуму кривой, называется равновесным. При дальнейшем сближении ядер электронная энергия системы возрастает и при $r \rightarrow 0$ стремится к бесконечности.

Кривая $\varepsilon_{эл}(r)$ называется *потенциальной кривой*. Такое название связано с тем, что $\varepsilon_{эл}(r)$ зависит от расстояния между ядрами и по отношению к движению ядер играет роль потенциальной энергии U :

$$U(r) = \varepsilon_{эл}(r) - E_{эл}.$$

Кинетическая энергия движения ядер здесь не рассматривается.

Разность электронной энергии невзаимодействующих атомов $\varepsilon_{эл}(\infty)$ и молекулы $\varepsilon_{эл}(r_e) = E_{эл}$ представляет собой энергию диссоциации молекулы, отсчитанную от минимума потенциальной кривой D_e (см. рис. 27):

$$\varepsilon_{эл}(\infty) - \varepsilon_{эл}(r_e) = D_e.$$

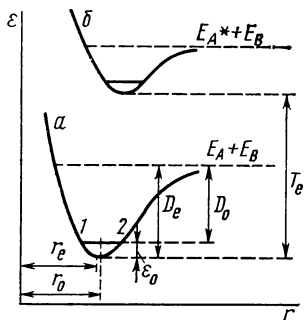


Рис. 27. Потенциальные кривые молекулы:

a — основное электронное состояние; молекула диссоциирует на атомы А и В в основном состоянии; *б* — возбужденное электронное состояние; молекула диссоциирует на атом В и возбужденный атом А*

Сила, действующая между атомами, связана с потенциальной энергией соотношением

$$f(r) = -\frac{dU(r)}{dr} = -\frac{d\varepsilon_{эл}(r)}{dr}.$$

На участке $r > r_e$ производная $d\varepsilon_{эл}/dr$ положительна и $f < 0$. Здесь преобладают силы притяжения; на участке $r < r_e$ производная $(d\varepsilon_{эл}/dr) < 0$ и $f > 0$. Здесь преобладают силы отталкивания. При $r = r_e$ равнодействующая всех сил притяжения и отталкивания в молекуле равна нулю, система находится в устойчивом *равновесном* состоянии. Для многоатомных молекул характерно не одно, а несколько межъядерных расстояний, и зависимость $\varepsilon_{эл}$ от них описывается потенциальной поверхностью. Сейчас можно уточнить данное ранее определение молекулы: молекула — физически устойчивая система из определенного числа ядер и электронов, состояние которой описывается потенциальной поверхностью (кривой) с минимумом.

Мы рассмотрели потенциальную кривую с позиций классической механики. Квантовая механика вносит свои поправки: в состоянии, отвечающем минимуму потенциальной кривой, ядра неподвижны, значит, одновременно точно определены координата (r_e) и импульс ядер ($p = 0$). Это противоречит принципу неопределенности Гейзенберга, и поэтому такое состояние неосуществимо. Параметры r_e и D_e относятся, таким образом, к гипотетическому (воображаемому) состоянию молекулы. В действительности же ядра колеблются около положения равновесия, даже и при 0 К, и реальная энергия молекулы оказывается выше минимума кривой на величину энергии «нулевых» колебаний молекулы ε_0 (см. рис. 27). Определяемая на опыте энергия диссоциации D_0 считается не от минимума потенциальной кривой, как D_e , а от уровня нулевых колебаний (см. горизонталь 1—2 на кривой *a*, рис. 27). Поэтому

$$D_0 = D_e - \varepsilon_0. \quad (17.1)$$

Согласно классическим представлениям при колебании ядер расстояние r между ними изменяется от соответствующего точке 1 до отвечающего точке 2. Энергия электронного уровня при этом остается неизменной ($E_{эл0}$). Изменяются лишь потенциальная и кинетическая энергии колебаний ядер, но сумма их остается равной ε_0 . Это реальное состояние характеризуется уже средним межъядерным расстоянием r_0 , которое из-за асимметрии потенциальной кривой незначительно отличается от гипотетического равновесного расстояния r_e . Обычно в справочных таблицах для двухатомных молекул приводят величины расстояний, отнесенные к минимуму потенциальной кривой (r_e) основного электронного состояния.

Возбужденные электронные состояния молекулы можно получить из основного, сообщая молекуле соответствующую энергию. Потенциальная кривая подобного состояния — кривая *b* на рис. 27. Электронному уровню возбужденного состояния отвечает точка минимума верхней потенциальной кривой. Энергия возбуждения определяется разностью ординат минимумов потенциальных кривых возбужденного и

основного состояния и обозначается как T_e^* . Энергию молекулы в минимуме потенциальной кривой основного состояния можно условно приравнять нулю, т. е. принять ее за начало отсчета энергии. Из рис. 27 видно, что в возбужденном состоянии молекула обладает иным межъядерным расстоянием r_e и иной энергией диссоциации D_e , чем в основном**. Итак, образование молекулы из атомов сопровождается понижением энергии на величину, равную D_0 . Соответствующая энергия при этом выделяется или в виде теплоты (т. е. передается путем столкновения третьему телу M) $A + B + M \rightarrow AB + M^*$, или в виде излучения $A + B \rightarrow AB + h\nu$. Очевидно, что для разложения молекулы на атомы надо затратить столько же энергии, сколько выделилось при ее образовании из атомов, и тем больше, чем прочнее химическая связь между ними, чем устойчивее молекула.

§ 18. Энергия диссоциации. Равновесная конфигурация. Колебания

Энергия диссоциации. Устойчивость двухатомной молекулы АВ к распаду на атомы (прочность связи А—В) характеризует величина энергии диссоциации D_0° молекулы, равная изменению энергии при ОК в идеальном-газовом состоянии в процессе



причем молекула АВ и атомы А и В находятся в основных состояниях (на это указывает верхний кружок при символе D_0° , который обычно опускают, индекс снизу обозначает температуру).

Энергия диссоциации — индивидуальная характеристика молекулы. Обычно принято приводить эту величину, умноженную на постоянную Авогадро, т. е. относить ее к одному моллю вещества и выражать в джоулях или калориях на моль (1 кал = 4,1840 Дж) [к-2]. Для молекулы водорода $D_0(H_2) = 432,069$ кДж/моль. Величина $D_0(H_2)$ указывает на высокую прочность молекулы водорода. Энергия диссоциации молекулы иода $D_0(I_2) = 148,825$ кДж/моль. Эта молекула менее устойчива и при не очень высоких температурах диссоциирует в парах. Энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул приведены в табл. 6. Сравнение $D_0(H_2) = 432,069$ кДж/моль и $D_0(OH) = 423,71$ кДж/моль показывает, что по физической устойчивости молекула ОН (радикал) не уступает молекуле H_2 , для разложения каждой из частиц надо затратить немногим более 420 кДж/моль.

Не только молекула H_2 , но и радикал ОН может существовать неограниченно долго, если его изолировать от других молекул (например, замораживая в матрицах из инертных газов при очень низких темпера-

* Индекс e при символах r_e и D_e указывает на состояние, отвечающее минимуму потенциальной кривой (от латинского *equilibrium* — равновесие). Тот же индекс при символе энергии электронных состояний T_e указывает, что речь идет о возбуждении электронного движения. (Не путать с кинетической энергией T^*).

** При сравнении двух электронных состояний употребляют для D_e и r_e индексы ($'$) для нижнего и ($''$) для верхнего состояний.

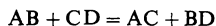
турах). Эту физическую устойчивость отдельной частицы не следует смешивать с химической устойчивостью вещества, представляющего собой совокупность большого числа частиц по отношению к другим веществам или устойчивостью по отношению к распаду на молекулы простых веществ. Так, радикал OH неустойчив по отношению к распаду на молекулы H_2 и O_2 , т. е. к процессу рекомбинации радикалов $2\text{OH} = \text{H}_2 + \text{O}_2$. При 0 K такой процесс сопровождается выделением энергии $39,12\text{ кДж}$ на 1 моль гидроксила и идет самопроизвольно.

Таблица 6. Равновесные межъядерные расстояния, частоты колебаний (отнесенные к минимуму потенциальной кривой) и энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул

Молекула	r_e , Å [к-4]	D_0 , кДж/моль [к-4]	ω_e , см ⁻¹ [к-4]	Молекула	r_e , Å [к-4]	D_0 , кДж/моль [к-4]	ω_e , см ⁻¹ [к-4]
H_2	0,74142	432,069	4396,44	LiF	1,563857	573,2	910,25
F_2	1,41647	154,8	919,0	NaF	1,926032	477	536,10
Cl_2	1,9881	239,216	559,72	KCl	2,666772	422,6	279,80
Br_2	2,28107	190,096	325,3213	RbBr	2,94471	385	169,46
I_2	2,66634	148,825	214,543	CsI	3,31515	335	119,1776
HF	0,916834	566,275	4141,031	BeF	1,357	603,8	1265,61
HCl	1,2745991	427,77	2990,9463	AlF	1,65436	669	802,85
HBr	1,414691	362,50	2649,683	SiF	1,6008	536	857,2
HI	1,609018	294,64	2309,034	PO	1,4757	594,1	1233,3
				SO	1,48108	517,02	1148,19

Мерой устойчивости вещества при любой температуре является стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta G^\circ(T)$ в процессе распада. Однако при 0 K для идеально-газового состояния $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ = D_0$.

Энергия диссоциации молекулы интересна не только как мера прочности химической связи. Важнейшая характеристика химической реакции, ее тепловой эффект (изменение энтальпии ΔH) при 0 K определяется через энергии диссоциации молекул участников. Например, для процесса в газовой фазе



имеем

$$\Delta H_0^\circ = [D_0^\circ(\text{AB}) + D_0^\circ(\text{CD}) - D_0^\circ(\text{AC}) - D_0^\circ(\text{BD})].$$

Направленность изотермических процессов при постоянном давлении определяется изменением энергии Гиббса ΔG . Последнюю величину можно рассчитать, зная ΔH и изменение энтропии ΔS : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Из статистической физики известно, что энтропия газообразного вещества зависит не только от параметров состояния системы, но и от геометрии молекулы и ее колебательных частот. Отсюда следует, что направленность химических процессов, их термодинамика определяется в конечном счете, энергиями диссоциации и другими индивидуальными характеристиками молекул-участников. Это же относится и к кинетическим характеристикам реакции, как, например, энергии активации

и константе скорости. В связи с этим велись и ведутся интенсивные исследования энергий диссоциации молекул различными методами: спектроскопии, масс-спектрометрии, фотометрии пламен и др. (в СССР работы В. Н. Кондратьева, В. М. Татевского, Л. В. Гурвича, Л. Н. Горохова и др.).

Равновесная конфигурация. Устойчивому состоянию молекулы отвечают координаты минимума потенциальной кривой (потенциальной поверхности — для многоатомных молекул): глубина потенциальной ямы D_e соответствует энергии диссоциации (с поправкой 17.1), а r_e — определенному относительному расположению ядер в пространстве, называемому равновесной конфигурацией молекул (рис. 27). Для многоатомных молекул равновесная конфигурация определяется несколькими геометрическими параметрами r_{eij} . Геометрические параметры r_{eij} описывают гипотетическую конфигурацию молекулы, которая в таком описании должна быть жесткой системой. В действительности же ядра совершают колебания около положения равновесия. Если смещения малы по сравнению с расстояниями между ядрами, то можно пренебречь смещениями и рассматривать конфигурацию молекулы, как если бы она была жесткой. При таком подходе молекулу называют «кватитвердой» или «квазижесткой»*. Здесь, где особо не оговаривается, речь идет о кватитвердых молекулах. Для двухатомной молекулы равновесная конфигурация определяется единственным параметром — равновесным межъядерным расстоянием, обозначаемым как r_e . Межъядерные расстояния в двухатомных молекулах определяются разными методами микроволновой и оптической спектроскопии, газовой электронографии и др. Так как молекула является кватитвердой, то на опыте определяется некоторое усредненное межъядерное расстояние r_0 (для нулевого колебательного уровня)**, по которому затем рассчитывают равновесное расстояние r_e . Межъядерные расстояния в разных двухатомных молекулах лежат в пределах $0,75 \cdot 10^{-10} — 3,5 \cdot 10^{-10}$ м ($0,75 — 3,5$ Å) [к-4]. Обычно в ряду сходных молекул межъядерное расстояние тем короче, чем прочнее связь (см. табл. 6).

Частоты колебаний молекул. Ядра атома в молекуле колеблются около положения равновесия. Для двухатомной молекулы согласно классической теории пределы колебаний даются точками потенциальной кривой, лежащими на одной горизонтали, например точками 1 и 2 на рис. 27. Период колебания чрезвычайно мал ($10^{-12} — 10^{-14}$ с). Величина, обратная периоду колебаний, частота колебаний ω представляет собой число колебаний, совершаемых ядрами в одну секунду. Так как число это очень велико, в спектроскопии принято измерять частоту колебаний ω в обратных сантиметрах:

$$\omega = \omega' / c,$$

где ω' — частота колебаний, с^{-1} ; c — скорость света ($2,997925 \cdot 10^8$ м/с).

* Приставка «квази» означает «мнимо» или «якобы» (лат.).

** Величины r_0 , определенные разными физическими методами, мало отличаются друг от друга. В спектроскопии определяют

$$1/r_0 = (1/r^2)^{1/2}$$

Таким образом понятие «частота» в спектроскопии равноценно понятию «волновое число».

Для двухатомных молекул частоты колебаний лежат в пределах 40—4400 см^{-1} . Таким образом, ядра совершают в молекуле от 10^{12} до 10^{14} колебаний в 1 с. В справочных таблицах принято приводить частоту колебаний двухатомной молекулы, отнесенную к минимуму потенциальной кривой ω_0 , т. е. частоту колебаний с бесконечно малой амплитудой. Величина эта незначительно отличается от частоты нулевых колебаний ω_0 . Частота колебаний ядер в ряду сходных двухатомных молекул обычно тем выше, чем прочнее молекула, например $\omega_e(\text{H}_2) = 4396,554 \text{ см}^{-1}$, а $\omega_e(\text{I}_2) = 214,543 \text{ см}^{-1}$. Однако это не является универсальным правилом (см. табл. 6).

Частоты колебаний двухатомных молекул определяют, изучая спектры поглощения (реже — испускания) молекул газов.

Силовая постоянная. При малых колебаниях двухатомную молекулу можно представить как идеально упругую систему, сопротивляющуюся разрыву на атомы (гармонический осциллятор). Упругие свойства молекул характеризует константа квазиупругой силы или силовая постоянная k_e :

$$k_e = -f/\Delta r^*,$$

где f — квазиупругая сила, действующая на ядра; $\Delta r = r - r_e$ — смещение ядер от положения равновесия. Знак «—» в правой части равенства указывает, что направление силы противоположно смещению. Константа квазиупругой силы имеет размерность сила/длина, в справочниках ее приводят обычно в мдин/Å ($= 1 \text{ Н/см}$).

Константа k_e связана с частотой колебаний ω_e (волновым числом) соотношением

$$k_e = 4\pi^2 m c^2 \omega_e^2,$$

где m — приведенная масса двухатомной молекулы AB [$m = (m_A m_B) / (m_A + m_B)$]. Расчетная формула имеет вид $k_e = 5,8919 \cdot 10^{-7} m \omega_e^2$ мдин/Å, где m выражена в углеродных единицах, ω_e — в см^{-1} . Так же как r_e и D_e , силовая постоянная k_e определяет форму потенциальной кривой молекулы, она характеризует ее кривизну вблизи минимума:

$$k_e = \left[\frac{d^2 U}{dr^2} \right]_{r=r_e}.$$

Хотя теоретического соотношения между кривизной и глубиной потенциальной ямы, т. е. между k_e и D_e , не установлено, обычно k_e тем выше, чем больше D_e , т. е. чем прочнее молекула. Так, $k_e(\text{H}_2) = 11,384$, а $k_e(\text{I}_2) = 1,72$ мдин/Å.

Рассмотренные молекулярные параметры: D_0 , r_e , ω_e и симметрия молекулы определяют термодинамические свойства газообразных веществ и их реакционную способность.

* Уравнение аналогично закону Гука $\Delta l = kf$, где Δl — удлинение стержня; f — растягивающая сила. Слово «квазиупругая» подчеркивает эту аналогию и различие между напряженным состоянием стержня и химической связью в молекуле.

§ 19. Симметрия двухатомных молекул. Дипольный момент и другие параметры

Двухатомные молекулы подразделяются на молекулы с одинаковыми ядрами, или гомонуклеарные (например, H_2), и с неодинаковыми ядрами, или гетеронуклеарные (например, HCl)*. Свойства симметрии их различны. Для тех и других характерным элементом симметрии является межъядерная ось, ось симметрии бесконечного порядка C_∞ (рис. 28),

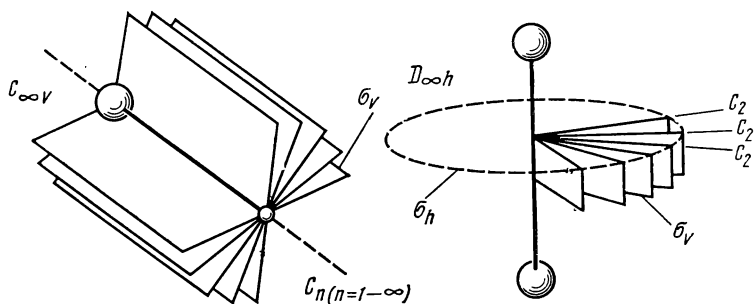


Рис. 28. Симметрия двухатомных молекул

поскольку при повороте на 360° вокруг нее молекула бесчисленное множество раз приходит к положению, не отличимому от прежнего. Те и другие имеют также бесконечное число вертикальных плоскостей симметрии σ_v , проходящих через межъядерную ось. У гетеронуклеарных молекул других элементов симметрии нет. Эти молекулы относят к точечной группе симметрии $C_{\infty v}$. Гомонуклеарные молекулы помимо элементов C_∞ и σ_v обладают также центром симметрии i , расположенным в центре тяжести молекулы. Через центр симметрии можно провести бесконечное число осей второго порядка C_2 (при повороте вокруг нее на 360° молекула дважды совмещается сама с собой) и зеркально-поворотную ось бесконечного порядка S_∞ . Через центр симметрии перпендикулярно межъядерной оси проходит и горизонтальная плоскость симметрии σ_h . В теории групп гомонуклеарные молекулы относят к точечной группе симметрии $D_{\infty h}$. Симметрия равновесной конфигурации определяет и симметрию электронного облака молекулы. В связи с этим гомонуклеарные и гетеронуклеарные молекулы различают по электрическим, оптическим и магнитным свойствам, таким, как дипольный момент, поляризуемость и магнитная восприимчивость.

Электрический дипольный момент. В неионизированной молекуле положительные заряды ядер скомпенсированы отрицательными зарядами электронов, и молекула в целом электронейтральна. Однако положительные и отрицательные заряды пространственно разделены. Суммарное действие всех отрицательных зарядов эквивалентно действию заряда $-q$, помещенного в точку A , называемую электрическим

* Нуклеос — ядро, гомос — равный, одинаковый, гетерос — иной, разный (греч.).

центром тяжести отрицательных зарядов, а суммарное действие всех положительных зарядов эквивалентно действию положительного заряда $+q$, помещенного в точку B — электрический центр тяжести положительных зарядов. Если молекула не обладает высокой симметрией, то электрические центры тяжести A и B не совпадают, и в молекуле образуется постоянный электрический диполь — система двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов, разделенных расстоянием l , называемым длиной диполя. Взаимодействие молекулы с электрическим полем будет зависеть от величины вектора μ электрического дипольного момента молекулы:

$$\mu = ql. \quad (19.1)$$

Вектор μ , так же как и l , направлен от отрицательного к положительному полюсу*. Электрический дипольный момент в системе СИ выражают в Кл·м. Ранее за единицу дипольного момента был принят 1 дебай (в честь голландского физика Дебая) $1\text{Д} = 10^{-18}$ эл.-ст.ед. \times см = $= 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Молекула, обладающая электрическим дипольным моментом, называется полярной молекулой.

Существование или отсутствие электрического дипольного момента у молекулы связано с ее симметрией. Так, молекулы, обладающие центром симметрии, неполярны. К ним относятся двухатомные молекулы с одинаковыми ядрами (H_2 , O_2 , Cl_2 и др.). Напротив, двухатомные молекулы с разными ядрами, такие, как HCl , NaCl и т. п., — полярны. В настоящее время разработаны различные методы определения дипольных моментов молекул в растворах и в газообразном состоянии, в том числе прецизионные методы спектроскопии в микроволновом радиодиапазоне. Дипольные моменты различных молекул имеют порядок от 0,1 до 10 Д.

Величиной электрического момента диполя определяется напряженность создаваемого им электрического поля E , модуль которой

$$E = (\mu/r^3) \sqrt{1 + 3 \cos^2 \vartheta}, \quad (19.2)$$

где r — расстояние от центра диполя до точки, в которой измеряется поле; ϑ — угол между векторами r и l [формула (19.2) справедлива при $r \gg l$ **. Напряженность поля E электрического диполя молекул играет важную роль в их взаимодействии с частицами вещества и с излучением. Колебющийся диполь (ядра молекулы совершают непрерывные колебания) излучает (поглощает) электромагнитные волны, вследствие чего возникают колебательные спектры молекул. Переход молекул из одного электронного состояния в другое связан с изменением величины электрического дипольного момента, это также приводит к испусканию (поглощению) электромагнитного излучения (электронные спектры молекул). неполярные молекулы типа H_2 , Cl_2 и т. п. также создают электрическое поле, которое можно представить как наложение полей элект-

* В химической литературе традиционно было принято считать направление дипольного момента от положительного к отрицательному полюсу.

** В системе СИ правую часть равенства (19.2) надо умножить на $1/4 \pi \epsilon_0$.

рических мультиполей — квадруполь, октуполь и т. п.*. Это поле во много раз слабее поля диполя, но тем не менее существенно при взаимодействии молекул друг с другом и с излучением.

Поляризуемость. Если неполярную молекулу или атом (ион) поместить в электрическое поле, то электрические центры положительных и отрицательных зарядов, совпадавшие до этого, смещаются относительно прежнего положения и отстоят теперь на расстоянии l друг от друга. Это явление называют поляризацией. В частице возникает наведенный (индуцированный) дипольный момент:

$$\mu_{\text{инд}} = ql. \quad (19.3)$$

Величина $\mu_{\text{инд}}$ зависит от напряженности поля E :

$$\mu = \alpha E + \beta E^2 + \dots \quad (19.4)$$

Коэффициент α называют коэффициентом поляризуемости или поляризуемостью молекулы (атома, иона); коэффициенты β и следующие — гиперполяризуемостями. При малых полях можно пренебречь всеми членами ряда (19.4), кроме первого, тогда величина $\mu_{\text{инд}}$ пропорциональна напряженности поля E :

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E. \quad (19.5)$$

Поляризуемость имеет размерность объема:

$$\alpha = \frac{[\mu_{\text{инд}}]}{[E]} = \frac{\text{заряд} \times \text{длина}}{\text{заряд}/(\text{длина})^2} = \text{объем.}$$

Величина поляризуемости молекул имеет порядок 1Å^3 ($1\text{Å}^3 = 10^{-30} \text{М}^3$)**.

Поляризуемость, связанная с деформацией частицы, называется деформационной. Она характеризует смещение электронного облака и ядер относительно прежних положений, а также смещение атомных групп, таких, как NO_2 , OH и т. п., и поэтому представляет собой сумму электронной и атомной поляризуемости:

$$\alpha_{\text{д}} = \alpha_{\text{эл}} + \alpha_{\text{а}}.$$

Так как ядра менее подвижны, чем электроны, то атомной поляризуемостью часто пренебрегают и принимают $\alpha_{\text{д}} \approx \alpha_{\text{эл}}$. Считая молекулу проводящей сферой радиуса r , можно показать, что электронная поляризуемость равна кубу радиуса молекулы: $\alpha_{\text{эл}} = r^3$; таким образом, объем молекулы $\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \alpha_{\text{эл}}$. Чем больше электронов в молекуле, тем больше ее объем, тем больше и поляризуемость. На опыте наблюдается аддитивность электронной поляризуемости молекулы. Электронная поляризуемость молекулы приближенно равна сумме поляризуемос-

* Квадруполь (октуполь) можно представить как квадрат (куб), в вершинах которого чередуются положительные и отрицательные заряды.

** В системе СИ поляризуемость определяют по-разному: либо $\alpha = \mu_{\text{инд}}/\varepsilon_0 E$, тогда ее размерность — объем (L^3), либо $\alpha = \mu/E$, тогда $[\alpha] = M^{-1}T^4/2$, что крайне неудобно, утрачивается наглядность понятия.

тей образующих ее атомов или ионов*. Электронная (и атомная) поляризация присуща всем молекулам, в том числе двухатомным, как симметрии $C_{\infty v}$, так и $D_{\infty h}$. Электронная поляризуемость определяется через молярную рефракцию R :

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha_{эл} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = R. \quad (19.6)$$

Измерив показатель преломления вещества n и зная плотность его d и молярную массу M , можно по (19.6) рассчитать поляризуемость $\alpha_{эл}$.

Электронная поляризуемость молекул — свойство анизотропное, в общем случае она описывается тремя величинами α_1 , α_2 и α_3 , характеризующими так называемый *эллипсоид поляризуемости*** . Для молекул, имеющих ось симметрии третьего или более высокого порядка, характерны α_1 и $\alpha_2 = \alpha_3$. Например, для молекулы C_2H_2 $\alpha_1 = 5,12 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ($5,12 \text{ \AA}^3$) и $\alpha_2 = 2,43 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ ($2,43 \text{ \AA}^3$). Это означает, что дипольный момент, вызываемый полем, параллельным оси C_{∞} молекулы, отличен от момента, индуцируемого полем, перпендикулярным к оси. Наконец, для молекул высокой симметрии (T_d , O_h) и сферически симметричных атомов и ионов $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$. В опытах по рефракции определяется величина α , средняя по всем направлениям.

Полярные молекулы помимо деформационной поляризации испытывают еще и ориентационную поляризацию, т. е. стремятся ориентировать свой постоянный диполь в направлении силовых линий поля. Этот эффект характеризуется ориентационной поляризуемостью $\alpha_{ор}$, обратно пропорциональной абсолютной температуре:

$$\alpha_{ор} = \mu^2 / 3kT. \quad (19.7)$$

Как следует из (19.7), тепловое движение препятствует ориентации молекул в поле. Полная поляризуемость полярных молекул

$$\alpha = \alpha_{эл} + \alpha_a + \alpha_{ор}. \quad (19.8)$$

Полная поляризуемость молекул связана с диэлектрической проницаемостью ϵ вещества соотношением

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \frac{M}{d} = P. \quad (19.9)$$

Функция P , называемая молярной поляризацией, линейно зависит от обратной температуры [см. (19.7) — (19.9)]:

$$P = A + B/T, \quad (19.10)$$

где

$$A = \frac{4}{3} \pi N_A (\alpha_{эл} + \alpha_a); \quad B = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k}.$$

* Аддитивность (от лат. *additivus* — прибавляемый) — свойство величин, состоящее в том, что величина, соответствующая физическому объекту, равна сумме величин, соответствующих его частям. Отклонения от аддитивности связаны с взаимодействием частей молекулы, образующих целое.

** В математике величины, подобные поляризуемости, называются тензорами.

Измеряя температурную зависимость диэлектрической проницаемости газа, можно найти электрический дипольный момент его молекулы и поляризуемость $\alpha_{ор}$. Для этого обрабатывают экспериментальные данные о зависимости P от $1/T$ по методу наименьших квадратов и находят коэффициенты A и B линейной зависимости (19.10) и, следовательно, α_d и μ . От поляризуемости молекул зависит так называемое дисперсионное взаимодействие атомов и молекул, которое играет важную роль в свойствах жидкостей и растворов, в процессах адсорбции, конденсации и др. Поляризуемость молекул важна при учете взаимодействия их с электромагнитным полем. Ею определяется интенсивность рассеяния света молекулами, в частности комбинационное рассеяние света (КР). Спектроскопия КР — важный метод исследования структуры молекул.

Магнитная восприимчивость. С движением электронов в атомах и молекулах связан магнетизм последних. Если в атоме или молекуле суммарный орбитальный момент импульса электронов L либо суммарный спин S отличны от нуля, то частица представляет собой элементарный магнетик с постоянным магнитным моментом μ_m (см. § 14). Во внешнем магнитном поле элементарные магнетики молекул и атомов стремятся ориентироваться вдоль поля, и вещество, взаимодействуя с полем, вытягивается в него. Такого рода магнетизм, связанный с наличием постоянного магнитного момента, называют парамагнетизмом. Если в атоме или молекуле суммарный момент количества движения электронов и суммарный спин равны нулю, это равносильно отсутствию кругового тока в частице и она не обладает постоянным магнитным моментом. Однако во внешнем магнитном поле состояние электронов меняется и в частице индуцируется магнитный момент $\mu_{инд}$. Магнетизм, связанный с индуцированным магнитным моментом, называют диамагнетизмом. Диамагнетизм присущ всем без исключения атомам и молекулам, в том числе и парамагнитным; однако для последних он имеет подчиненное значение. Если молекулы или атомы вещества не обладают постоянным магнитным моментом, вещество называют диамагнитным. Суммарный магнитный момент единицы объема вещества J , возникающий под действием внешнего магнитного поля с напряженностью H , называемый *намагниченностью* вещества, пропорционален напряженности поля:

$$J = KH, \quad (19.11)$$

где K — коэффициент пропорциональности — *магнитная восприимчивость* вещества — безразмерная величина (J и H имеют одинаковую размерность $L^{-1/2}M^{1/2}T^{-1}$, в системе СИ $[J] = [H] = L^{-1}T$). В химии чаще пользуются магнитной восприимчивостью, отнесенной к одной молекуле, $\chi = K/n$, где n — число молекул в единице объема; $[\chi] = L^3$. Умножив χ на постоянную Авогадро N_A , получим χ_M — молярную магнитную восприимчивость. $[\chi_M] = L^3/\text{моль}$. Для парамагнетиков парамагнитная восприимчивость

$$\chi_n = \mu_m^2 / 3kT. \quad (19.12)$$

Отсюда следует, что тепловое движение препятствует ориентации постоянных магнитных дипольных моментов и тем сильнее, чем выше температура. Диамагнитная восприимчивость атомов описывается соотношением

$$\chi_d = - \frac{e^2}{6\pi mc^2} \sum \bar{r}_i^2, \quad (19.13)$$

где \bar{r}_i^2 — средний квадрат расстояния i -го электрона от ядра*. Для молекулы формула (19.13) усложняется. Из (19.13) следует, что диамагнитная восприимчивость отрицательна, т. е. направление индуцированного магнитного момента противоположно направлению внешнего магнитного поля, поэтому диамагнетик и выталкивается полем. Диамагнитная восприимчивость атомов и молекул является формальным аналогом деформационной поляризуемости и имеет порядок 10^{-30} см³. Обычно в таблицах приводят значения молярной диамагнитной восприимчивости. Ее порядок равен 10^{-6} см³/моль. Диамагнитная восприимчивость молекулы приближенно равна сумме диамагнитных восприимчивостей свободных атомов (правило аддитивности диамагнитной восприимчивости).

Из природы диамагнетизма следует, что атомы, имеющие только заполненные s^2 , p^6 , d^{10} и f^{14} электронные оболочки, сферически симметричные, диамагнитны, все остальные — парамагнитны. Диамагнитны также в значительном большинстве и молекулы, поскольку спины их электронов скомпенсированы, а орбитальный магнетизм равен нулю. Парамагнетизм многих атомов и ионов переходных металлов связан с нескомпенсированным спином d -электронов**. Парамагнетизм, наблюдаемый у некоторых молекул (O_2 , S_2 , NO и др.), а также парамагнетизм свободных радикалов в основном также имеет спиновое происхождение.

Изучение магнитной восприимчивости молекул является ценным способом познания их электронной структуры. Так, измерение диамагнитной восприимчивости органических соединений и сопоставление ее с величиной, рассчитанной по аддитивной схеме, позволяет судить о строении соединения, эффектах взаимного влияния атомов и т. п. Измерение парамагнитной восприимчивости позволяет установить число неспаренных электронов в атоме или молекуле, обнаружить в веществе свободные радикалы. Особенно большое значение приобрел в последнее время резонансный метод исследования парамагнитных атомов, молекул и свободных радикалов — метод электронного парамагнитного резонанса.

Электронный парамагнитный резонанс. Явление электронного резонанса открыто в 1944 г. Е. К. Завойским (СССР). Рассмотрим коротко сущность явления и его применение в химии.

Введем в статическое магнитное поле свободный электрон. При этом вектор спина электрона может двояко ориентироваться в поле ($m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$). В результате взаимодействия с полем для электрона

* В системе СИ в знаменателе (19.13) отсутствует c^2 .

** Особенно высокий парамагнетизм (ферромагнетизм) присущ железу, кобальту и никелю.

соответственно возможны два энергетических состояния: нижнее, с энергией $E_1(m_s = -1/2)$ и верхнее с энергией $E_2(m_s = +1/2)$. Расстояние между этими двумя уровнями $\Delta E = E_2 - E_1$ пропорционально напряженности статического поля H :

$$\Delta E = g_s \mu_B H, \quad (19.14)$$

где g_s — фактор спектроскопического расщепления для свободного электрона; g_s соответствует фактору Ланде $g = 2$, точнее 2,0023 (см. § 14). Для перевода электрона в верхнее из двух состояний, т. е. чтобы «перевернуть» спин в приложенном статическом магнитном поле, ему нужно сообщить энергию ΔE , например, действуя на него радиочастотным полем. Варьируя величину статического поля H , можно добиться, чтобы энергия радиочастотного излучения $h\nu$ совпадала по величине с $\Delta E = g_s \mu_B H$. При этом наблюдается резонансное поглощение энергии излучения:

$$h\nu = g_s \mu_B H. \quad (19.15)$$

(Формула (19.15) имеет общий характер для ЭПР. Для отдельного электрона $g = g_s$.) На этом явлении и основан метод ЭПР: при постоянной частоте электромагнитного излучения и медленном изменении внешнего магнитного поля регистрируется изменение поглощаемой в образце мощности излучения. В применяемых спектрометрах ЭПР автоматически регистрируется интенсивность поглощения или ее производная как функция напряженности статического магнитного поля (рис. 29). Обычно в спектрометрах ЭПР при напряженности $H = 3200$ эрстед (1 эрстед = $1000/4\pi$ А/м) явление резонанса наблюдается при частоте излучения $\nu \approx 900$ МГц ($\lambda = 3$ см), т. е. в радиочастотной области (радиоспектроскопия). По интенсивности полос в спектре ЭПР можно судить о концентрации частиц с неспаренными спинами электронов в веществе.

Для упрощения изложения был рассмотрен ЭПР для свободного электрона. В действительности же методом ЭПР исследуются атомы и радикалы в газовой фазе, в растворах (в том числе и сольватированные электроны), в кристаллах и порошках. Нестабильные радикалы можно успешно исследовать, «замораживая» их в матрицах из отвердевших инертных газов. Методом ЭПР исследуются и электронно-дефицитные центры в кристаллах.

Для атомов и ионов со спином $S > 1/2$ возможно во внешнем магнитном поле более чем два различных уровня энергии. Например, для иона Mn^{2+} ($S = 5/2$) возможно шесть состояний с $M_s = -5/2, -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ и $+5/2$ (мультиплетность уровня иона равна $2S + 1 = 6$). Вместо одной полосы в спектре ЭПР иона Mn^{2+} возникает пять близко лежащих полос. Это так называемая тонкая структура спектра, связанная с мультиплетностью уровня.

Кроме внешнего статического поля H на электрон действует также магнитное поле ядра, которое создается ядрами, обладающими собственным моментом количества движения — ядерным спином I и сопутствующим ему магнитным моментом. Во внешнем магнитном поле магнитный момент ядра может ориентироваться $2I + 1$ способом. Поэтому

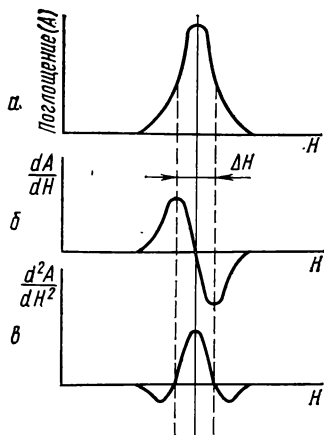


Рис. 29. Линия поглощения ЭПР-спектра (а), ее первая (б) и вторая (в) производные

его взаимодействие со спином электрона приводит к расщеплению каждой линии спектра на $2I + 1$ близко лежащих компонент. Так, ядро Mn^{2+} имеет спин $I = 5/2$ и соответственно каждая линия тонкой структуры расщепляется на шесть компонент [$6 = (5/2) \cdot 2 + 1$]. Это так называемая сверхтонкая структура спектра. Так как орбитали s -электронов сферически симметричны, а p - и d -электронов имеют определенную направленность в магнитном поле, сверхтонкое расщепление подразделяют соответственно на изотропное и анизотропное. С увеличением числа ядер в радикале картина спектра усложняется.

Как видно, из спектра ЭПР и особенностей его тонкой и сверхтонкой структуры можно получать важные сведения об электронной конфигурации атомов и ионов, о свойствах атомных ядер. Для химиков ЭПР ценен как один из наиболее чувствительных методов обнаружения и идентификации свободных радикалов, установления их электронной конфигурации и геометрии. Найдя из спектра ЭПР газов, растворов, кристаллов (порошков) значение H , отвечающее резонансной линии, по (19.15) вычисляют g -фактор. Последний используют для идентификации радикалов, чему способствует выявление сверхтонкой структуры спектра. По g -фактору можно судить о симметрии радикала, а также определить энергии отдельных орбиталей. Сверхтонкое расщепление в спектре позволяет определить заселенность s - и p -орбиталей атома с магнитным ядром в радикале, а отсюда — электронное распределение и в известных случаях — валентный угол. Так, например, именно метод ЭПР сказал решающее слово в пользу угловой структуры радикала SN_2 . Метод ЭПР применяется и для исследования комплексных соединений, в частности соединений переходных и редкоземельных металлов. Величина g -фактора и его зависимость от направления при этом определяются силой и симметрией поля, создаваемого лигандами [к-6].

§ 20. Химическая связь

«Почему и как образуется химическая связь? Принципиальный ответ на эти вопросы был дан в 1927 г. Детальная же разработка проблемы продолжается до настоящего времени».

К. Бальхаузен

Взаимодействие атомов, приводящее к образованию молекул простых и сложных веществ, а также кристаллов, называют химической связью. Взаимодействие атомов многообразно, поэтому многообразны и хими-

ческие связи, которые для систематизации пытаются свести к нескольким основным типам — ковалентной, ионной, донорно-акцепторной и др. Все многообразие взаимодействия, однако, можно описать с позиций единой теории химической связи. Эта теория призвана объяснить, какие силы действуют между атомами, как они объединяются в молекулы, что обеспечивает устойчивость образовавшейся сложной частицы (то же относится и к кристаллам). Теория должна объяснить опытные факты, лежащие в основе классического понятия валентности, наблюдаемую во многих случаях целочисленность и насыщаемость валентности, ее направленность и наряду с этим существование и устойчивость многочисленных соединений, не укладывающихся в привычные рамки классических структурно-химических представлений. Теория должна разработать единые методы расчета молекулярных параметров: молекулярной геометрии, энергии диссоциации, силовых постоянных, дипольного момента и др. Особо важен расчет энергетических уровней молекул, так как он позволяет интерпретировать молекулярные спектры. Наконец, теория должна сделать возможным априорный расчет энергии активированного комплекса, т. е. априорный расчет скорости химического процесса, зависимости ее от строения молекул реагирующих веществ.

Современная теория химической связи одновременно есть и теория строения молекул и кристаллов. Так же как и теория строения атомов, она базируется на квантовой механике: молекулы, как и атомы, построены из ядер и электронов, и теория химической связи должна учитывать корпускулярно-волновой дуализм микрочастиц.

После торжества теории атома Бора стало ясно, что молекулу связывают в единое целое электрические силы притяжения электронов и ядер. Однако до возникновения квантовой механики нельзя было построить удовлетворительной теории даже для такой простой молекулы, как H_2 . Нильс Бор предложил для нее простую модель: два электрона вращаются по круговой орбите, осью которой служит линия, соединяющая ядра. Притяжение электронов удерживает ядра, а центробежная сила не дает электронам сойти с круговой траектории. Однако эта модель не смогла объяснить спектр молекулы и ряд ее свойств, например диамагнетизм. Неясно было также, почему в то время как кулоновская электрическая сила — дальнодействующая, химическое взаимодействие проявляет себя главным образом на очень коротких расстояниях, как возникает свойство «насыщаемости» химических сил.

Причина неудач была та же, что и в боровской теории атома — в невозможности классического описания движения микрочастиц, в необходимости учета корпускулярно-волнового дуализма. Именно поэтому до 1927 г., т. е. до применения методов квантовой механики к химии, не удавалось создать непротиворечивую теорию химической связи. Принципиальное решение вопроса о природе химической связи впервые было дано на основе квантовой механики в 1927 г. Гейтлером и Лондоном, выполнившими расчет свойств молекул водорода.

Ввиду большей сложности строения молекул по сравнению с атомами решение квантомеханических задач усложняется. Однако вопрос о природе химической связи выяснен принципиально: природа химичес-

кой связи электрическая, никаких особых сил химического взаимодействия помимо электрических не существует. Действующие в молекуле между ядрами и электронами гравитационные и магнитные силы пренебрежимо малы по сравнению с электрическими. Решение принципиального вопроса об электрической природе химической связи не означает, что теория химической связи разработана окончательно. Напротив, более чем полувекровая история квантовомеханической теории связи — это история сменяющих друг друга идей и концепций, все лучше и полнее проникающих в сущность явления. Поэтому в данном изложении будем придерживаться твердо установленных экспериментальных фактов и наиболее обоснованных выводов теории.

§ 21. Уравнение Шредингера для молекул. Приближение Борна — Оппенгеймера

Квантовомеханический подход к исследованию строения атома и молекулы один и тот же: нужно составить и решить уравнение Шредингера для системы из электронов и ядер и дать физическую интерпретацию (истолкование) полученным решениям. Для атома водорода решение уравнения Шредингера дает ответ о его стационарных состояниях, объясняет атомный спектр, позволяет определить среднее расстояние электрона от ядра, т. е. размеры атома, и средние значения других механических величин, распределение электронной плотности и т. п. (см. § 4).

Решив уравнение Шредингера для молекулы, мы получили бы геометрические параметры молекул, распределение электронной плотности, набор уровней энергии и все связанные с этим характеристики молекулы, мы пришли бы к определенным выводам о том, как возникает химическая связь. Составляя уравнение Шредингера для молекул $\hat{H}\psi = E\psi$, используют приближение Борна — Оппенгеймера. Как показали Борн и Оппенгеймер, различие масс электронов и ядер приводит к соотношению величин электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} = 1 : \left(\frac{m_e}{M}\right)^{1/2} : \frac{m_e}{M} \quad (21.1)$$

где m_e — масса электрона; M — приведенная масса молекулы. Для молекулы H_2 (21.1) дает $E_{эл} : E_{кол} : E_{вр} \approx 1 : 1/30 : 1/900$. Соответственно сильно различаются и скорости движения. Можно поэтому приближенно рассматривать три вида движения в молекуле как независимые. При этом для энергии молекулы справедливо соотношение

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр},$$

а для волновой функции, описывающей состояние молекулы, —

$$\Psi = \Psi_{эл. \text{ мол}} \Psi_{кол} \Psi_{вр}.$$

Задача о состоянии молекулы в этом случае распадается на три отдельные задачи — об электронном, колебательном и вращательном состояниях. При рассмотрении химической связи естественно уделить перво-

очередное внимание электронным состояниям, электронной энергии, поскольку взаимодействие электронов с ядрами приводит к химической связи.

Поэтому здесь будет рассмотрено уравнение Шредингера для электронного состояния молекулы. При составлении его исходят из приближения Борна—Оппенгеймера, полагая справедливым следующее: колебания ядер в молекуле происходят настолько медленно по сравнению с движением электронов, что они не влияют на электронные состояния молекул. В каждый данный момент можно считать ядра неподвижными. Следовательно, оператор Гамильтона для молекулы не зависит от координат ядер, а только от фиксированного расстояния R_{AB} между ними (рис. 30, а). Во внимание принимаются лишь координаты электронов. Теперь несложно записать уравнение для простейшей из молекул — молекулярного иона H_2^+ , содержащего один электрон и два ядра. Для одного электрона в атоме водорода оператор Гамильтона (или гамильтониан) имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U. \quad (21.2)$$

Этот гамильтониан сохраняет свой вид и для одного электрона в молекуле, но выражение для потенциальной энергии U изменится. Для молекулярного иона H_2^+ потенциальная энергия

$$U = -\frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (21.3)$$

включает притяжение электрона 1 к ядрам A и B (первые два члена) и отталкивание ядер, находящихся на фиксированном расстоянии R_{AB} . (Ядра A и B для H_2^+ совершенно одинаковы). Теперь запишем оператор Гамильтона для молекулярного иона H_2^+ в развернутой форме:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} + \frac{e^2}{R_{AB}}. \quad (21.4)$$

При этом уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ принимает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{e^2}{r_{A_1}} - \frac{e^2}{r_{B_1}} + \frac{e^2}{R_{AB}} \right) \psi = E\psi, \quad (21.5)$$

где ψ — одноэлектронная волновая функция*; E — электронная энергия молекулы. В соответствии с (21.4) оператор \hat{H} — это оператор электронной энергии, включающий и энергию отталкивания ядер (неподвижных).

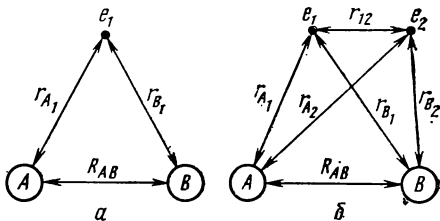


Рис. 30. Молекулярный ион H_2^+ (а) и молекула H_2 (б):

A и B — ядра; e_1 и e_2 — электроны

* Здесь и далее индекс «эл» опускаем.

Состояние молекулы H_2 описывается уже двухэлектронной функцией $\Psi_{\text{мол}}$, зависящей от координат двух электронов (рис. 30, б). (Многоэлектронные координатные волновые функции молекул будут обозначаться $\Psi_{\text{мол}}$ в отличие от одноэлектронных Ψ .)

Гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + U \quad (21.6)$$

указывает, что $\Psi_{\text{мол}}$ дифференцируется по координатам первого (Δ_1) и второго (Δ_2) электронов. Усложнится и выражение для потенциальной энергии:

$$U = -\frac{e^2}{r_{A1}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B2}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{AB}}. \quad (21.7)$$

В (21.7) первые четыре члена обозначают потенциальную энергию притяжения электронов 1 и 2 к ядрам A и B соответственно, пятый член — потенциальную энергию взаимного отталкивания электронов 1 и 2, последний член — энергию отталкивания ядер.

Для молекулы, содержащей p ядер и n электронов, оператор Гамильтона будет иметь вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_i \Delta_i - \sum_k \sum_i \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_l \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}}, \quad (21.8)$$

где i, j — индексы электронов; k, l — индексы ядер; Z_k, Z_l — заряды ядер. Подстановка в (21.1) гамильтониана (21.8) дает уравнение Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum_i \Delta_i - \sum_k \sum_i \frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_l \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \right) \Psi_{\text{мол}} = E \Psi_{\text{мол}}, \quad (21.9)$$

где $\Psi_{\text{мол}}$ — координатная (не зависящая от спина) собственная волновая функция молекулы; E — собственное значение энергии молекулы. Для молекулы, так же как и для атома, существует множество допустимых, строго определенных состояний. Они описываются волновыми функциями $\Psi_{\text{мол}1}, \Psi_{\text{мол}2}, \dots, \Psi_{\text{мол}k}$ и т. д., и им отвечают значения энергии E_1, E_2, E_n и т. д. Состояние $\Psi_{\text{мол}1}$ с наиболее низкой энергией E_1 называют основным электронным состоянием молекулы, остальные состояния — возбужденные. Волновые функции $\Psi_{\text{мол}j}$, являющиеся точными решениями уравнения (21.9), должны удовлетворять требованиям регулярности: быть конечными, непрерывными и однозначными. Все они взаимно ортогональны. К ним применяется также условие нормировки (3.11). Полная волновая функция молекулы $\Phi_{\text{мол}}$, учитывающая и спин, должна удовлетворять принципу Паули антисимметрии волновых функций (см. § 10). Для молекулы, так же как и для атома, точное решение уравнения Шредингера возможно лишь для системы, содержащей один электрон, — для молекулярного иона типа H_2^+ . Уже для двух электронов молекулы H_2 в выражении для потенциальной энергии (21.7) появляется член e^2/r_{12} (энергия электронного отталкивания), зависящий от координат двух электронов, и так же, как это было в задаче об атоме He, разделить переменные не удастся, в результате чего точное решение невозможно. Однако принципиальный ответ о природе химической связи можно получить и при помощи приближенных методов решения волнового уравнения.

§ 22. Краткое изложение сущности вариационного метода решения уравнения Шредингера

В квантовой механике для решения уравнения Шредингера применяют метод теории возмущений и вариационный метод. Вторым методом более удобен при рассмотрении химической связи и поэтому нашел большее применение. Здесь коротко излагается его сущность. Будем исходить из уравнения Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$. Умножим обе части данного уравнения на функцию ψ^* , комплексно сопряженную с волновой функцией ψ :

$$\psi^* \hat{H}\psi = E\psi^* \psi. \quad (22.1)$$

Если ψ — действительная, то надо умножить просто на ψ . (Левую сторону уравнения (22.1) нельзя записать аналогично правой в виде $\hat{H}\psi^*\psi$, так как \hat{H} — оператор, а не параметр уравнения, не постоянная величина, как E .) Возьмем интеграл от обеих частей (22.1) по всему пространству, причем E как постоянный параметр вынесем за знак интеграла:

$$\int \psi^* \hat{H}\psi d\tau = E \int \psi^* \psi d\tau.$$

Отсюда

$$E = \int \psi^* \hat{H}\psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau. \quad (22.2)$$

Если функция ψ нормирована, то согласно (3.11) знаменатель обращается в единицу и

$$E = \int \psi^* \hat{H}\psi d\tau. \quad (22.3)$$

Если известно точное выражение для ψ , энергия системы может быть рассчитана по (22.2) или (22.3). Однако в огромном большинстве случаев нам неизвестны ни ψ , ни E , либо неизвестна ψ . Тогда для отыскания ψ и E пользуемся *вариационным принципом*, суть которого в следующем. Подставив в (22.2) или (22.3) вместо истинной функции приближенную к ней так называемую пробную функцию $\psi_{\text{пр}}$, получим отвечающее ей значение E . Оно обязательно будет не ниже (в алгебраическом смысле) значения энергии основного состояния системы E_0 :

$$E \geq E_0. \quad (22.4)$$

Это положение строго доказывается. Понять его смысл можно, не рассматривая доказательства. Волновая функция описывает распределение электронной плотности в системе (атоме, молекуле). Если бы пробная волновая функция привела к значениям $E < E_0$, значит, она отвечала бы состоянию более устойчивому, чем осуществилось в системе. Но это невозможно, так как электроны и ядра в атомах или молекулах, предоставленные самим себе, осуществляют состояние с наименьшей энергией E_0 . Поэтому любая $\psi_{\text{пр}}$, отличная от истинной, приведет при подстановке в (22.2) к значениям, большим, чем E_0 . Только если $\psi_{\text{пр}}$ совпадает с истинной, она приведет к истинному значению E_0^* .

* Применяя вариационный принцип, надо использовать точный гамильтониан. Приближенный гамильтониан может в этом методе не только дать плохое значение E , но и значение ниже истинного!

Пробная функция может быть угадана, что маловероятно, либо построена на основе химической интуиции или определенных умозаключений. Затем ее можно улучшать, добываясь все более низких значений E . Чем ниже будет E , чем ближе она подходит к истинному значению E_0 , тем ближе $\psi_{\text{пр}}$ к истинной функции ψ . Задача сводится, таким образом, к нахождению минимального значения энергии, т. е. к нахождению минимума интеграла:

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau.$$

Применяя вариационный принцип для решения уравнения (22.2), целесообразно использовать семейство функций с варьируемыми параметрами. Обычно используется модификация вариационного метода, известная под названием вариационного метода Релея — Ритца или метода линейных комбинаций. Здесь семейство пробных функций выбирается в виде линейной комбинации линейно независимых *базисных* функций f (лучше всего ортогональных или ортонормированных) с независимыми параметрами c_1, c_2, \dots, c_n :

$$\psi_{\text{пр}} = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n. \quad (22.5)$$

Параметры c_1, c_2, \dots, c_n неизвестны, их можно варьировать, добываясь такого значения $\psi_{\text{пр}}$, при котором выражение (22.2) достигает минимума. Условие минимума при наличии независимых параметров в (22.5) приводит к системе из n уравнений и дает не одно значение E , а n значений: E_1, E_2, \dots, E_n и отвечающие им n взаимно ортогональных волновых функций $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$. Каждой функции ψ_i отвечает свой набор параметров c_i . Самое низкое из значений энергии E_1 наиболее близко к истинному значению энергии основного состояния, а ψ_1 — к истинной волновой функции. В данном решении они отвечают основному состоянию. Остальные E_i и ψ_i относятся к более высоким, возбужденным состояниям.

Увеличивая число слагаемых в (22.5), можно при помощи ЭЦВМ в принципе получить значения ψ и соответствующие им E , сколь угодно близкие к истинным. В настоящее время это удается для очень простых молекул. Однако прогресс, достигнутый в этом отношении за последние годы, вселяет уверенность в будущих успехах.

§ 23. Два основных метода теории строения молекул.

Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей

«Для первого исследования молекул методами квантовой химии было характерно, с одной стороны, богатство и новизна идей и большое значение качественных выводов, а с другой — сугубо приближенный характер количественных результатов».

Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина

Работа Гейтлера и Лондона (1927) была основополагающей в области применения квантовой механики в химии, т. е. в области теории строения молекул. Эти ученые впервые нашли приближенное решение уравнения

Шредингера для молекулы H_2 , подойдя к ней как к системе, состоящей из двух атомов водорода. Используемая ими приближенная функция для молекулы H_2 строилась из атомных орбиталей $1s$ каждого атома водорода. В нулевом приближении она имела вид, аналогичный функции для атома гелия (см. §.10):

$$\Psi_{\text{мол}} = \chi_1(1) \chi_2(2), \quad (\text{A})$$

где $\chi_1(1)$ — атомная орбиталь электрона 1 в поле первого ядра; $\chi_2(2)$ — атомная орбиталь электрона 2 в поле второго ядра. Величина $|\Psi_{\text{мол}}|^2$ дает таким образом вероятность того, что электрон 1 находится у первого ядра и одновременно электрон 2 у второго. Однако в силу тождественности и неразличимости электронов возможен обмен электронами между ядрами, приводящий к состоянию той же энергии с функцией

$$\Psi_{\text{мол}} = \chi_1(2) \chi_2(1) \quad (\text{B})$$

(так называемое обменное вырождение). В результате этого более общая функция нулевого приближения должна быть линейной комбинацией функций (A) и (B):

$$\Psi_{\text{мол}} = \chi_1(1) \chi_2(2) + \chi_1(2) \chi_2(1). \quad (23.1)$$

С функцией (23.1) (функция Гейтлера — Лондона) они рассчитали потенциальную кривую молекулы H_2 и нашли, что ее минимуму отвечают энергия диссоциации $D_e(H_2) = 3,2 \text{ эВ} = 308,8 \text{ кДж/моль}$ и межъядерное расстояние $r_e(H_2) = 1,51 a_0 = 0,80 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (0,80 Å); экспериментальные значения $D_e(H_2) = 458,39 \text{ кДж/моль} = 4,75 \text{ эВ}$ и $r_e(H_2) = 0,74142 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ (0,74142 Å).

Учитывая грубость использованного приближения для волновой функции, результаты надо считать вполне удовлетворительными. Значение этой работы чрезвычайно велико. Во-первых, Гейтлер и Лондон показали, что уравнение Шредингера справедливо не только для атома, но и для молекулы, т. е. является фундаментальным. Во-вторых, было показано, что химическая связь имеет электрическую природу, поскольку в уравнении Шредингера в качестве потенциальной энергии рассматривалась только энергия электростатического взаимодействия ядер и электронов [см. уравнение (21.7)], а результаты расчета вполне согласуются с опытом.

Как показали Гейтлер и Лондон, электронная плотность в области между ядрами в молекуле H_2 оказывается выше, чем простое наложение электронной плотности атомов. Происходящее изменение электронной плотности в системе двух атомов при их сближении и образовании молекулы очень схематично представляют как наложение облаков электронной плотности. Эта повышенная плотность электронного заряда между ядрами удерживает их вместе, поскольку пребывание двух электронов в поле двух ядер энергетически выгоднее нахождения каждого из них в поле одного ядра. Пара электронов, ставшая общей двум ядрам благодаря тождественности и неразличимости электронов, обуславливает химическую связь в молекуле. Так как функция (23.1) симметричная, то из принципа Паули следует; что образование молекулы H_2 из двух

атомов возможно лишь в том случае, если спины электронов этих атомов антипараллельны. При этом полная волновая функция $\Phi_{\text{мол}}$ становится антисимметричной к перестановке координат электронов (см. § 10). Если два атома имеют электроны с параллельными спинами, то система должна описываться другой волновой координатной функцией:

$$\Psi_{\text{мол}} = \chi_1(1) \chi_2(2) - \chi_1(2) \chi_2(1), \quad (23.2)$$

при этом электронная плотность между ядрами понижена, вследствие чего возникает отталкивательное состояние, молекула H_2 не образуется. Таковы главные результаты работы Гейтлера и Лондона. Вслед за нею появились другие исследования в этом направлении.

При разработке теории строения молекул в начале тридцатых годов возникли и затем развивались два метода. Метод валентных связей (ВС-метод) разрабатывался Полингом, Слейтером и др. на основе работы Гейтлера и Лондона. Метод молекулярных орбиталей (МО-метод) развивался Малликеном, Гундом, Герцбергом, Хьюккелем и др. В высших своих достижениях они приводят к практически одинаковым результатам, достигаемым, однако, разной ценой. В более простом приближении каждый из них обладает преимуществами в описании одних явлений и недостатками при описании других. В ВС-методе «полагают, что каждая молекула составлена из атомов, и для объяснения электронного строения молекулы применяют атомные орбитали составляющих ее атомов. Подобное приближение ... диаметрально противоположно МО-методу, рассматривающему в своей наиболее общей форме каждую молекулу как самостоятельное целое, а не простую совокупность атомов. Метод ВС рассматривает прежде всего на химиков, так как его проще приспособить к обычному для них образу мышления» [5]. В методе валентных связей результаты работы Гейтлера и Лондона обобщены и распространены на многоатомные молекулы. Поэтому характерные особенности двухэлектронной связи в молекуле H_2 перенесены на связи в многоатомных молекулах типа CH_4 и др. Принимается, что каждая связь осуществляется парой электронов с антипараллельными спинами, локализованной (сосредоточенной) между двумя определенными атомами. При этом атомные орбитали двух электронов перекрываются. Представление о локализованной паре электронов является квантовомеханическим аналогом более ранней идеи Льюиса о связи как о паре электронов, общей двум атомам.

Существование направленных валентностей объясняется стремлением к наиболее эффективному перекрыванию атомных орбиталей двух атомов, между которыми образуется связь. Считая, например, что связь в молекуле H_2O образуется двумя валентными электронами атома кислорода и электронами двух атомов водорода и принимая во внимание, что АО кислорода направлены под прямым углом друг к другу, мы получим угол между двумя связями ОН в молекуле H_2O .

Насыщаемость химической связи объясняется тем, что (как, например, при сближении двух молекул H_2) данному электрону в одной молекуле соответствует электрон с таким же спином в другой молекуле, и между электронами с одинаковыми спинами возникает состояние отталки-

вания, отчего слияние двух молекул в одну становится невозможным.

Казалось бы, что метод ВС удобен для объяснения насыщенности химической связи, направленности валентностей, энергии активации химической реакции. Однако в простом приближении метода ВС возникают большие трудности при описании электронного строения и свойств сопряженных и ароматических соединений, а также неорганических молекул, причем не обязательно сложных. Если же предъявить к ВС-методу современные требования по расчету молекулярных характеристик и истолкованию спектров молекул, трудности становятся весьма значительными*.

Метод молекулярных орбиталей создавался не столько химиками, сколько спектроскопистами. В нем не было отождествления валентного штриха в структурной формуле с локализованной парой электронов; может быть поэтому, возникнув одновременно с ВС-методом, он не пользовался ранее такой популярностью, как первый. Но с 50-х годов его лидирующее положение несомненно. В методе МО не только значительно проще объясняются электронное строение и свойства сопряженных и ароматических соединений. «Метод МО обладает рядом преимуществ, особенно в том случае, когда необходимы пространственные расчеты, возможности которых постоянно возрастают с применением мощных вычислительных машин. Кроме того, метод МО значительно лучше приспособлен для исследования спектров и, следовательно, фотохимических свойств молекул, т. е. приспособлен к тому кругу вопросов, который в настоящее время пользуется все возрастающим вниманием» [5].

В связи с указанными преимуществами метода МО при описании электронного строения молекул в этой книге изложение проблем химической связи ведется на основе метода молекулярных орбиталей.

Глава V. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО-МЕТОД)

§ 24. Основные идеи метода молекулярных орбиталей

В МО-методе подход к рассмотрению электронной структуры молекулы близок к тому, которым пользуются в теории атома. Природа электронов в атомах и молекулах одна и та же, взаимодействие их с ядрами и друг с другом в принципе то же, что и в атоме. Поэтому логично пользоваться для молекулы той же физической моделью, что и для атомов.

Вспомним модель, использованную для атома, — орбитальное приближение (см. § 11). Электроны движутся в поле ядра и остальных электронов. Состояние отдельного электрона приближенно описывается одноэлектронной координатной волновой функцией, определяемой набором трех квантовых чисел — атомной орбиталью χ_i . Полное описание требует введения четвертого квантового числа — спина. Волновая функция электрона, учитывающая также и спин, называется атомной

* В. М. Татевский дал обоснованную критику неоправданной интерпретации многих особенностей химической связи на основе метода ВС [к-5]. Подробный критический обзор расчетов молекул советскими исследователями содержит работа Н. Д. Соколова [7]. См. также журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, № 3 и обзор. Э. Клементи [6].

спин-орбиталью ϕ . Каждой атомной орбитали соответствует стационарное состояние электрона с энергией E_i . Орбитальная энергия приближенно может быть оценена потенциалом ионизации с данной орбитали. Совокупность АО, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию атома. Координатная волновая функция атома X в нулевом приближении описывается как произведение атомных орбиталей X_i , а функция с учетом спина Φ_0 — определителем (10.8), составленным из атомных спин-орбиталей. Взаимодействие электронов друг с другом, их стремление избегать друг друга эта волновая функция не учитывает. Частично оно учитывается приложением к атому принципа Паули, согласно которому на атомной орбитали может находиться не более двух электронов с антипараллельными спинами. Энергия атома равна сумме орбитальных энергий всех электронов минус суммарная энергия их усредненного отталкивания. Это приближение для описания атома называется орбитальным. Наиболее точные результаты достигаются в орбитальном приближении при расчете волновых функций атомов методом самосогласованного поля. В основу метода молекулярных орбиталей положена аналогичная модель:

1. Молекула рассматривается как целое, а не как совокупность сохраняющих некоторую индивидуальность атомов. Каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов.

2. Состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной волновой функцией его координат Ψ_i , характеризуемой определенным набором квантовых чисел*. Функция эта называется молекулярной орбиталью (МО). В отличие от одноцентровой атомной орбитали (АО) молекулярная орбиталь в общем случае многоцентровая, так как число ядер в молекуле не менее двух. Как и для электрона в атоме, квадрат волновой функции $|\Psi_i|^2$ определяет плотность вероятности нахождения электрона или плотность «электронного облака». Волновая функция электрона, учитывающая также и спин, называется молекулярной спин-орбиталью.

3. Каждой МО соответствует определенная энергия электрона, приближенно характеризуемая потенциалом ионизации с данной орбитали**. Энергия электрона на МО складывается из его кинетической энергии, потенциальной энергии притяжения электрона ко всем ядрам и отталкивания от всех остальных электронов.

4. Совокупность МО молекул, занятых электронами, будем называть ее электронной конфигурацией. Электронная конфигурация молекулы, так же как и для атома, строится на основе двух фундаментальных положений — принципа наименьшей энергии (электрон занимает в молекуле

* Одноэлектронная функция — собственная функция уравнения Шредингера для системы с одним электроном.

** Это положение получило название теоремы Купменса. Потенциал ионизации равен разности энергий молекулы и молекулярного иона. В последнем, однако, энергии электронных орбиталей несколько отличаются от энергии в молекуле, так как с отрывом одного электрона изменяется межэлектронное отталкивание. Если бы при ионизации энергии оставшихся в молекуле электронов не изменялись («замороженные орбитали»), теорема Купменса выполнялась бы точно.

свободную орбиталь с наименьшей энергией) и принципа Паули (на одной МО не может находиться более двух электронов, при этом спины электронов должны быть антипараллельны). Следовательно, для описания электронной конфигурации основного состояния молекулы с $2n$ электронами (или $2n-1$) требуется n молекулярных орбиталей. При размещении электронов на вырожденных МО соблюдается правило Гунда.

5. Координатная волновая функция основного состояния молекулы в нулевом приближении задается как произведение одноэлектронных волновых функций занятых молекулярных орбиталей:

$$\Psi_{\text{мол}} = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3 \dots \Psi_n. \quad (24.1)$$

Электронная энергия системы при этом принимается равной сумме орбитальных энергий занятых МО минус энергия их усредненного отталкивания (поскольку отталкивание каждой пары электронов i и j учитывается дважды, один раз для i -й, другой раз для j -й МО):

$$E = 2 \sum_i^n E_i - E_{\text{уср. отт.}} \quad (24.2)$$

Полная энергия молекулы складывается из электронной энергии и энергии отталкивания ядер:

$$E_{\text{полн}} = E + E_{\text{отт. яд.}} \quad (24.3)$$

Волновая функция с учетом спина $\Psi_{\text{мол}}$ должна строиться в виде определителя, подобного (10.8) для атома (см. § 10) с использованием молекулярных спин-орбиталей. Таким образом, выражения (24.1) и (24.2) весьма приближенные, они рассматривают движение электронов в молекуле как взаимно-независимое. Но для наших целей такое приближение достаточно.

6. При переходе хотя бы одного электрона молекулы с занятой на более высокую свободную МО молекула в целом переходит из основного состояния ($\Psi_{\text{мол}}$) в возбужденное состояние ($\Psi'_{\text{мол}}$). Волновая функция ($\Psi'_{\text{мол},j}$) возбужденного состояния в нулевом приближении строится аналогично (24.1) с учетом занятой возбужденным электроном орбитали. Энергия возбужденного состояния $E = \sum_j^v E_j - E_{\text{уср. отт.}}$, где $v=1$ или 2 , в зависимости от заполнения; E_j — орбитальная энергия занятых МО. Для молекулы существует строго определенный набор дозволённых состояний $\Psi_{\text{мол},1}, \Psi_{\text{мол},2}, \dots, \Psi_{\text{мол},r}$, которым отвечают определенные значения энергии. Переходы между этими состояниями с поглощением или излучением квантов энергии рождают электронный спектр молекулы.

Наиболее точные расчеты в орбитальном приближении для молекул выполняются методом ССП. При этом удается лишь частично учесть взаимодействие электронов*. Молекулярные орбитали, вычисленные методом МО ССП, наиболее близки к истинным и называются орбиталями Хартри — Фока или спектроскопическими.

* Вид волновой функции $\Psi_{\text{мол}} = X_1(1)X_2(2)\dots$ допускает как вероятность нахождения первого электрона в точке (x, y, z) , так и вероятность нахождения там одновременно и второго, третьего ... и других электронов, что невозможно. Функция не учитывает стремление электронов избегать друг друга, т. е. эффекта корреляции.

§ 25. Приближенное описание молекулярной орбитали в методе МО ЛКАО

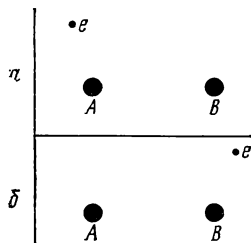


Рис. 31. Электрон в поле ядер A и B

Одним из широко используемых способов приближенного описания волновой функции электрона в молекуле служит выражение МО как линейной комбинации атомных орбиталей (сокращенно метод МО ЛКАО).

Рассмотрим электрон e в поле двух ядер A и B (рис. 31). В положении a на него действует поле, создаваемое обоими ядрами, но основной вклад во взаимодействие вносит ядро A , поэтому состояние электрона близко к тому, которое существует в атоме A . Его можно приближенно описать атомной орбиталью χ_1 атома A ; аналогично в положении b состояние электрона приближенно описывает АО χ_2 атома B . Каждая из этих атомных функций может рассматриваться как весьма приближенное частное решение уравнения Шредингера для электрона в молекуле AB . Более общим решением согласно свойству собственных функций уравнения Шредингера (см. §3) должна быть МО, являющаяся линейной комбинацией частных решений:

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2, \quad (25.1)$$

где c_1 и c_2 — независимые параметры. Функции χ_1 и χ_2 называют базисными функциями или базисом молекулярной орбитали ψ . Таким образом, МО строится как линейная комбинация АО, отсюда и название метода МО ЛКАО. Как видим, такая простая МО появилась на основе химической интуиции. Но в то же время она — простейший пример составления пробной функции (22.5) в вариационном методе Релея — Ритца. На рис. 32 такая ЛКАО изображается как наложение граничных

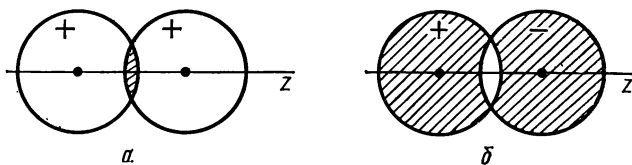


Рис. 32. Схема линейной комбинации атомных орбиталей:
 a — коэффициенты c_1 и c_2 имеют одинаковые знаки; b — коэффициенты c_1 и c_2 имеют разные знаки

поверхностей атомных орбиталей. Это наложение особо значительно на линии между ядрами. Так же как интерференция волн приводит к их усилению или погашению в области наложения, здесь в межъядерной области происходит усиление или ослабление электронной плотности по сравнению с удвоенной атомной в зависимости от того, имеют c_1 и c_2 одинаковые или разные знаки.

Отличие электронной плотности в межъядерной области от той, которая существовала в отдельном атоме, является существенной осо-

бенностью построенной молекулярной орбитали. Выбрав при помощи вариационного метода коэффициенты c_1 и c_2 так, чтобы МО отбечала наименьшая энергия, получим лучшую из возможных функций типа (25.1). Но это не истинная волновая функция, а лишь одно из приближений; например, добавляя слагаемые в (25.1) или иным путем можно получить функцию, более близкую к истинной. Но уже и с функцией типа (25.1) можно выснить многое из особенностей электронного строения молекул. Ее и будем использовать при изучении двухатомных молекул.

При построении молекулярной орбитали по методу ЛКАО должны соблюдаться следующие условия:

1. Комбинируемые АО должны быть близкими по энергии. Это положение может быть строго доказано, но оно и так очевидно; если АО атома A намного ниже по энергии АО атома B , то, попав в область A , электрон не перейдет в область B , так как это будет энергетически невыгодно, но останется у ядра A , и молекулярная орбиталь не образуется.

2. Граничные поверхности АО, образующих МО, должны перекрываться. При этом ядра располагаются так, чтобы перекрывание было максимальным. (Принцип максимального перекрывания.) Необходимость перекрывания АО очевидна. Если ядра A и B расположены так, что АО двух атомов не перекрываются, то электрон на АО атома A ни в какой достигаемой им области внутри граничной поверхности не будет испытывать ощутимого действия ядра B и, значит, не сможет двигаться иначе, чем в поле ядра A . Чем полнее перекрываются АО при образовании МО, тем сильнее понижение энергии при переходе электрона с атомной на молекулярную орбиталь; тем прочнее связь, образующаяся в молекуле. Мерой эффективности перекрывания является интеграл перекрывания $S = \int \chi_1 \chi_2 dt$ (см. § 26).

3. АО, образующие МО, должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно межъядерной оси образующейся молекулы (рис. 33). Совместим межъядерную ось с осью z системы координат.

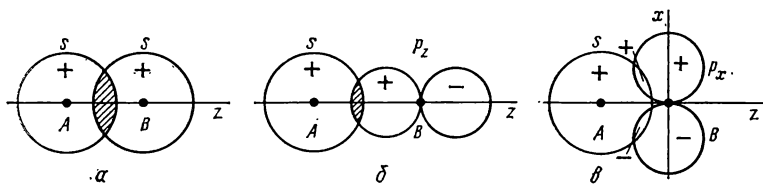


Рис. 33. Симметрия АО и образование МО:

a — перекрывание s - и s -орбиталей атомов A и B ; $б$ — перекрывание s - и p_z -орбиталей атомов A и B ; $в$ — перекрывание АО, не приводящее к образованию МО

При этом симметрия атомных орбиталей s и p_z относительно межъядерной оси (ось z) будет одна и та же: обе орбитали не изменяют знака при повороте на любой угол вокруг оси z . Обе они не изменяют знака также и при операции отражения в плоскости σ_h , проходящей через межъядерную ось. Атомная орбиталь p_x отличается от них по симмет-

рии: она изменяет знаки своих долей на обратные при повороте на 180° вокруг оси z или при отражении в плоскости σ_h^* . Поэтому атомные орбитали s и s , p_z и s могут, а s и p_x не могут комбинировать между собой. При наложении орбиталей s и p_x возникают две области перекрывания, равные по величине и противоположные по знаку, и суммарное перекрывание оказывается равным нулю. Ниже приводится матрица, показывающая возможность перекрывания различных АО и соответствующие типы образованных МО в линейных (двухатомных) молекулах (ось молекулы z):

	s	p_z	p_y	p_x	d_{z^2}	d_{xx}	d_{xy}	d_{yz}	$d_{z^2-y^2}$
s	σ	σ			σ				
p_z	σ	σ			σ				
p_y			π				π		
p_x				π		π			
d_{z^2}	σ	σ			σ				
d_{xx}				π		π			
d_{zy}			π				π		
d_{xy}								δ	
$d_{x^2-y^2}$									δ

§ 26. Молекула H_2^+ в методе МО ЛКАО.

Расчет энергии и волновой функции по вариационному методу

Рассмотрим особенности метода МО ЛКАО на примере молекулярного иона H_2^+ , самой простой из двухатомных молекул. Молекула H_2^+ — молекулярный ион водорода образуется в разрядных трубках, наполненных водородом, в низкотемпературной плазме. Это устойчивая физическая точка зрения частица. Исследование спектра позволило определить ее основные параметры: межъядерное расстояние $r_e(H_2^+) = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м (1,06 Å) и энергию диссоциации $D_0(H_2^+) = 255,96$ кДж (2,65 эВ). Молекула H_2^+ парамагнитна. Так как молекула H_2^+ содержит один-единственный электрон, волновая функция и дозволённые энергетические уровни (энергетический спектр) могут быть найдены при решении уравнения Шредингера. Точное решение достаточно сложное, чтобы его приводить здесь, даёт значения r_e и D_e , совпадающие с опытом. Это показывает, что принципиально уравнение Шредингера применимо для описания поведения электрона не только в атомах, но и в молекулах.

Зная о точном решении, тем не менее рассмотрим приближенное решение методом МО ЛКАО для этой простейшей из молекул с тем,

* Межъядерная ось z для s - и p_z -орбиталей служит осью симметрии бесконечного порядка (C_∞), а для p_x -АО — осью симметрии второго порядка (C_2).

чтобы ознакомиться с характерными особенностями метода. Несмотря на приближенные значения параметров, получаемая при таком решении качественная физическая картина образования химической связи будет раскрыта. При этом теория простейшей молекулы H_2^+ послужит исходным пунктом для теории более сложных молекул, как теория атома H — для теории многоэлектронных атомов.

Рассмотрим электрон в поле двух протонов A и B , находящихся на расстоянии R_{AB} друг от друга (хотя протоны тождественны, их удобно обозначать по-разному, символами A и B). Построим МО в виде ЛКАО (см. § 25):

$$\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2, \quad (26.1)$$

где χ_1 и χ_2 — атомные орбитали атома водорода. Они составляют базис молекулярной орбитали. Этот базис — минимальный, меньшим числом АО при построении данной МО обойтись нельзя. Поскольку речь идет об основном состоянии молекулы, то χ_1 и χ_2 выбираем как АО основного состояния атома H , именно $1s$ -АО. Выражение для нормированной атомной орбитали $1s$ согласно формуле (6.5) имеет вид

$$\begin{aligned} \chi_1 &= (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_A/a_0}, \\ \chi_2 &= (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r_B/a_0}, \end{aligned}$$

где a_0 — радиус первой орбиты Бора; r_A и r_B — расстояния электрона от ядер A и B (см. рис. 30, a). Решим задачу о коэффициентах волновой функции (26.1) и энергии системы H_2^+ при помощи вариационного метода. В выражении для энергии (22.2)

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau$$

подставим пробную волновую функцию (26.1). При этом

$$E = \frac{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2) \hat{H} (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2) d\tau}{\int (c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2)^2 d\tau}.$$

Выполнив соответствующие операции, приходим к

$$E = \frac{c_1^2 \int \chi_1 \hat{H} \chi_1 d\tau + c_1 c_2 \int \chi_1 \hat{H} \chi_2 d\tau + c_2 c_1 \int \chi_2 \hat{H} \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2 \hat{H} \chi_2 d\tau}{c_1^2 \int \chi_1^2 d\tau + c_1 c_2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau + c_2 c_1 \int \chi_2 \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2^2 d\tau}. \quad (26.2)$$

Произведем упрощения записи, обозначив интегралы символами:

$$\int \chi_1 \hat{H} \chi_1 d\tau = H_{11}, \quad (26.3) \quad \int \chi_1^2 d\tau = S_{11}, \quad (26.7)$$

$$\int \chi_1 \hat{H} \chi_2 d\tau = H_{12}, \quad (26.4) \quad \int \chi_2^2 d\tau = S_{22}, \quad (26.8)$$

$$\int \chi_2 \hat{H} \chi_2 d\tau = H_{22}, \quad (26.5) \quad \int \chi_1 \chi_2 d\tau = S_{12}, \quad (26.9)$$

$$\int \chi_2 \hat{H} \chi_1 d\tau = H_{21}, \quad (26.6) \quad \int \chi_2 \chi_1 d\tau = S_{21}. \quad (26.10)$$

Из (26.9) и (26.10) следует

$$S_{21} = S_{12}. \quad (26.11)$$

Из свойств оператора Гамильтона следует также

$$H_{21} = H_{12}. \quad (26.12)$$

Подставив в (26.2) символы интегралов (26.3) — (26.10) с учетом (26.11) и (26.12), получим

$$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}. \quad (26.13)$$

Рассчитать E по (26.13) нельзя, пока функция (26.1) не определена, т. е. пока в ней неизвестны коэффициенты c_1 и c_2 . Для нахождения c_1 и c_2 используем вариационный метод, согласно которому лучшая функция типа (26.1) должна отвечать минимальной энергии, достигаемой при определенных значениях c_1 и c_2 . Условие минимума E как функции c_1 и c_2 известно: частные производные функции по каждой из независимых переменных (c_1 и c_2) должны быть равны нулю:

$$(\partial E / \partial c_1)_{c_2} = 0 \quad \text{и} \quad (\partial E / \partial c_2)_{c_1} = 0.$$

Поэтому продифференцируем E в (26.13), взяв частные производные по параметрам c_1 и c_2 , и приравняем их нулю. Сперва найдем частную производную по c_1 при постоянном c_2 :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial c_1} \right)_{c_2} &= \frac{(c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) (2c_1 H_{11} + 2c_2 H_{12})}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} - \\ &- \frac{(c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}) (2c_1 S_{11} + 2c_2 S_{12})}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} = 0. \end{aligned}$$

Отсюда следует

$$\begin{aligned} (c_1^2 S_{12} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}) (c_1 H_{11} + c_2 H_{12}) &= (c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}) (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}), \\ c_1 H_{11} + c_2 H_{12} &= \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}} (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}). \end{aligned} \quad (26.14)$$

При сравнении дроби в правой части (26.14) с формулой (26.13) получим

$$c_1 H_{11} + c_2 H_{12} = E (c_1 S_{11} + c_2 S_{12}).$$

Разделив переменные c_1 и c_2 , приходим к уравнению

$$c_1 (H_{11} - ES_{11}) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0. \quad (26.15)$$

Дифференцируя (26.13) по c_2 при постоянном c_1 , аналогично получим

$$c_1 (H_{12} - ES_{12}) + c_2 (H_{22} - ES_{22}) = 0. \quad (26.15')$$

Уравнения (26.15) и (26.15') представляют однородную систему из двух линейных уравнений с двумя неизвестными c_1 и c_2 *. Чтобы уравнения были совместны, определитель системы должен быть равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (26.16)$$

* Однородной называется система линейных уравнений, все свободные члены которых равны нулю.

Уравнения (26.15) и (26.15') называют вековыми уравнениями, а определитель (26.16) — вековым определителем*. Обратим внимание на вид определителя (26.16). С учетом (26.11) — (26.12) его можно записать следующим образом:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

Цифры в индексах совпадают с номером строки (первая) и с номером столбца (вторая). Итак, при поисках *двухчленной* МО получаем определитель *второго* порядка, каждый элемент которого записывается в форме $H_{ij} - ES_{ij}$, где i — номер строки, j — номер столбца. Это соответствие между функцией (26.1) и ее определителем (26.17) можно обобщить на функции, являющиеся линейной комбинацией n атомных орбиталей. Здесь получают определитель n -го порядка.

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (26.17)$$

Поэтому во многих случаях нет нужды проводить дифференцирование выражения для E , можно сразу записать вековые уравнения или вековой определитель**. Вернемся к определителю (26.16). Его можно упростить: интегралы $S_{ii} = S_{11} = S_{22} = 1$ (из условий нормировки атомных волновых функций, см. § 3). Единственный в (26.16) интеграл *перекрывания* S_{12} не нуждается более в индексах, обозначим его через S . Интегралы $H_{ii} = H_{11} = H_{22}$ (поскольку χ_1 и χ_2 — функции $1s$ для одинаковых атомов, атомов водорода). Обозначим $H_{11} = H_{22}$ через α . Интеграл $H_{12} = H_{21}$ обозначим через β . Теперь определитель (26.16) примет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} \quad (26.18)$$

В форме (26.18) определитель симметричен относительно диагонали. Раскрыв его, получим уравнение второй степени относительно E :

$$(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2 \quad \text{или} \quad \alpha - E = \pm (\beta - ES).$$

* Это название, связанное с тем, что подобные уравнения встречаются при описании движения планет.

** Например, для иона H_2^+ молекулярная орбиталь по методу ЛКАО имеет вид $\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$, откуда сразу получаем вековой определитель по типу (26.17):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0.$$

Этот определитель имеет три корня E_1, E_2, E_3 , каждому из которых отвечает свой набор коэффициентов волновой функции c_1, c_2 и c_3 , например:

$$\begin{aligned} E_1 \rightarrow c'_1, c'_2, c'_3 &\rightarrow \psi_1 = c'_1\chi_1 + c'_2\chi_2 + c'_3\chi_3, \\ E_2 \rightarrow c''_1, c''_2, c''_3 &\rightarrow \psi_2 = c''_1\chi_1 + c''_2\chi_2 + c''_3\chi_3, \\ E_3 \rightarrow c'''_1, c'''_2, c'''_3 &\rightarrow \psi_3 = c'''_1\chi_1 + c'''_2\chi_2 + c'''_3\chi_3. \end{aligned}$$

Два корня квадратного уравнения обозначим через E_S и E_A :

$$E_S = (\alpha + \beta)/(1 + S), \quad (26.19)$$

$$E_A = (\alpha - \beta)/(1 - S). \quad (26.20)$$

Как и следовало ожидать, при решении задачи об электронных состояниях молекулы приходим к выводу о существовании строго определенных значений энергии — собственных значений уравнения Шредингера, дозволенных для системы квантовыми законами.

Определим коэффициенты волновой функции молекулы. Из двух однородных уравнений (26.15) и (26.15') нельзя получить три неизвестных — c_1 , c_2 и E , а лишь одно из них и отношение двух других. Найдя E , можно получить отношение c_1/c_2 . Из (26.15)

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{H_{12} - ES_{12}}{E - H_{11}} = \frac{\beta - ES}{E - \alpha}.$$

Подставив сюда E_S из (26.19), получим

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{\beta - \frac{\alpha S + \beta S}{1 + S}}{\frac{\alpha + \beta}{1 + S} - \alpha} = 1$$

или

$$c_1 = -c_2 = c_S. \quad (26.21)$$

Аналогично из (26.15') и (26.20) получим второе возможное соотношение

$$c_1/c_2 = -1$$

или

$$c_1 = -c_2 = c_A. \quad (26.22)$$

Подстановка (26.21) и (26.22) в (26.1) приводит к двум собственным функциям уравнения Шредингера для H_2^+ , к двум молекулярным орбиталям:

$$\psi_S = c_S (\chi_1 + \chi_2) \quad (26.23)$$

и

$$\psi_A = c_A (\chi_1 - \chi_2). \quad (26.24)$$

Для определения самих коэффициентов c_S и c_A воспользуемся еще одним уравнением, условием нормировки (3.11):

$$\int |\psi_S|^2 d\tau = 1.$$

Подставим сюда ψ_S из (26.23).

$$\int c_S^2 (\chi_1 + \chi_2)^2 d\tau = c_S^2 [\int \chi_1^2 d\tau + \int \chi_2^2 d\tau + 2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau] = 1.$$

Первое и второе слагаемые в квадратных скобках равны единице, так как χ_1 и χ_2 — нормированы. В третьем слагаемом стоит интеграл перекрывания S . Итак,

$$c_S^2 [1 + 1 + 2S] = 1,$$

$$c_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}.$$

Аналогично находим из условия нормировки Ψ_A коэффициент:

$$c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}.$$

Отсюда и из (26.23) и (26.24) получаем две молекулярные орбитали: с энергией E_S

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (x_1 + x_2), \quad (26.25)$$

и с энергией E_A

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (x_1 - x_2). \quad (26.26)$$

Обычно пренебрегают интегралом S по сравнению с единицей (хотя для H_2^+ и H_2 этот интеграл не мал, в остальных случаях такое допущение законно). Тогда

$$c_A = c_S = 1/\sqrt{2}. \quad (26.27)$$

В таком приближении

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2), \quad (26.28)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2). \quad (26.29)$$

Этот результат для молекулы с одинаковыми ядрами может быть достигнут значительно проще, но здесь на примере H_2^+ показаны особенности метода, характерные и для расчета более сложных систем. Для нахождения трех неизвестных величин c_1 , c_2 и E были использованы три уравнения: (26.15), (26.15') и (3.11). Так как вековое уравнение оказалось квадратным относительно E , были получены два значения для энергии, именно E_S и E_A , и два набора коэффициентов c_1 и c_2 , именно $1/\sqrt{2}$ и $1/\sqrt{2}$ для c_1 и $1/\sqrt{2}$ и $-1/\sqrt{2}$ для c_2 , и соответственно две молекулярные орбитали ψ_S и ψ_A . Как следует из свойств собственных функций уравнения Шредингера [см. (3.10)], эти орбитали ортогональны, т. е.

$$\int \psi_S \psi_A d\tau = 0.$$

В этом легко убедиться:

$$\int \psi_S \psi_A d\tau = \int \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) d\tau = \frac{1}{2} [\int x_1^2 d\tau - \int x_2^2 d\tau] = 0.$$

Обе МО суть приближенные решения уравнения Шредингера, полученные вариационным методом. Из них одно с более низкой энергией (ψ_S) отвечает основному, второе (ψ_A) — ближайшему высшему по энергии состоянию.

Рассмотрим подробнее выражения для энергии (26.19) и (26.20). В них входят так называемые матричные элементы*:

$$H_{11} = H_{22} = \alpha, \quad H_{12} = H_{21} = \beta \quad \text{и} \quad S_{12} = S_{21} = S.$$

* Матричными элементами они называются, так как из них составлена матрица (таблица) определителя (26.16).

Все эти элементы зависят от параметра R_{AB} — межъядерного расстояния.

$H_{11} = H_{22} = \alpha$ называют *кулоновским интегралом* потому, что на языке квантовой механики он передает классическое кулоновское взаимодействие частиц. Он включает энергию электрона в атоме водорода в основном состоянии, кулоновское отталкивание ядер и энергию кулоновского взаимодействия второго протона с электронным облаком, окружающим первый протон*. В атомных единицах энергии кулоновский интеграл равен

$$\alpha = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{R}\right)e^{-2R}. \quad (26.30)$$

На расстояниях порядка равновесного межъядерного и выше этот интеграл отрицателен и на больших, где отталкивание ядер мало, равен энергии электрона на атомной орбитали ($-1/2$ ат. ед), а поэтому в нулевом приближении он принимается равным энергии электрона в атоме. Только на очень малых по сравнению с r_e расстояниях он становится положительным и возрастает неограниченно.

$H_{12} = H_{21} = \beta$ называют *обменным или резонансным интегралом*. В атомных единицах энергии резонансный интеграл равен

$$\beta = \left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{R}\right] S - (R+1)e^{-R}. \quad (26.31)$$

Энергия, выражаемая интегралом β , не имеет аналога в классической физике. В резонансном интеграле $\beta = H_{12} = \int \chi_1 \hat{H} \chi_2 d\tau$ координаты электрона для функций χ_1 и χ_2 — разные (см. рис. 30, а). Интеграл β описывает тот вклад в энергию, который возникает из-за возможности перехода электрона от ядра А к ядру В и обратно, как бы «обменивая» ядра при этом. Этот интеграл на бесконечности равен нулю, на всех других расстояниях, кроме очень коротких по сравнению с r_e , он отрицателен. Только на очень коротких расстояниях он становится положительным и возрастает неограниченно при $R \rightarrow 0$. Будучи отрицательным, он, как видно из (26.19), в состоянии Ψ_S приводит к понижению энергии электрона в молекуле по сравнению с его энергией в атоме, т. е. к стабилизации системы электрон — ядра, к химической связи. Его вклад и определяет энергию химической связи: чем он больше, тем прочнее связь.

$S_{12} = S_{21} = S$ — *интеграл перекрывания*. Этот интеграл служит мерой перекрывания атомных орбиталей, образующих молекулярную орбиталь:

$$S = \left(\frac{1}{3} R^2 + R + 1\right) e^{-R}. \quad (26.32)$$

Интеграл перекрывания — величина безразмерная. Он равен единице при $R_{AB} = 0$ и спадает до нуля при возрастании межъядерного расстояния. На расстояниях между атомами, существующими в молекулах, обменный интеграл тем больше по абсолютной величине, чем больше интеграл

* В молекуле H_2^+ один электрон, поэтому энергия отталкивания ядер сразу включается в кулоновский интеграл. В многоэлектронных молекулах сначала вычисляют сумму орбитальных энергий и затем включают энергию отталкивания ядер.

перекрывания. Поэтому принято считать, что чем больше перекрываются АО, образующие МО, тем прочнее связь. Это утверждение лежит в основе принципа максимального перекрывания (см. § 25). Требование, чтобы перекрывание АО при образовании МО было максимальным, есть, таким образом, требование, чтобы расположение атомных ядер в молекуле отвечало максимальной ее устойчивости.

Установив вид зависимости интегралов α , β и S от межъядерного расстояния, можно найти взаимное расположение уровней энергии E_S и E_A . На всех расстояниях, кроме очень коротких, $\beta < 0$. Вследствие этого $E_S < E_A$. Поэтому E_S отвечает основному состоянию, а E_A — первому возбужденному состоянию молекулы H_2^+ . Следует сделать важное замечание к приведенному здесь истолкованию отдельных слагаемых энергии — кулоновского и обменного (резонансного) интеграла. Строгий физический смысл имеет только энергия E молекулы. Составляющие же ее α и β имеют приданный им смысл только в рамках принятого здесь приближения МО ЛКАО. Избрав функцию иного типа, мы получили бы иные слагаемые в выражении для E .

§ 27. Молекула H_2^+ в методе МО ЛКАО.

Основное состояние.

Потенциальная кривая. Химическая связь

Рассмотрим основное состояние молекулярного иона H_2^+ , причины физической устойчивости этой частицы. Формула (26.19) после подстановки в нее значений интегралов α , β и S из (26.30)—(26.32) дает выражение для расчета электронной энергии как функции межъядерного расстояния:

$$\epsilon_S(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R} - R(R+1)e^{-R}}{R[1 + R + \frac{1}{3}R^2]e^{-R} + 1}, \quad (27.1)$$

где R и ϵ_S выражены в атомных единицах. Рассчитав $\epsilon_S(R)$ для различных R , можно построить потенциальную кривую для основного состояния (рис. 34, а). Это кривая с минимумом, т. е. кривая устойчивого состояния (см. § 17). При $R \rightarrow \infty$ система распадается на атом водорода в основном состоянии и протон, а энергия ϵ_S стремится к $-\frac{1}{2}$ ат. ед., т. е. к энергии атома водорода. При $R \rightarrow 0$ энергия неограниченно возрастает. Абсцисса минимума потенциальной кривой указывает равновесное расстояние $R = r_e = 2,157$ ат. ед. (1,32 Å). При $R = r_e$ получаем строго определенную энергию электронного уровня основного состояния $E_S = -0,5648$ ат. ед. Разность энергии в минимуме кривой и при бесконечно удаленных ядрах определяет энергию диссоциации:

$$D_e = \epsilon(\infty) - \epsilon(r_e) = E(H) - E_S = -\frac{1}{2} \text{ ат. ед. } - (-0,5648 \text{ ат. ед.}) = 0,0648 \text{ ат. ед. } (169,81 \text{ кДж/моль, } 1,76 \text{ эВ}).$$

Эксперимент дает точные значения $r_e = 2$ ат. ед. (1,06 Å) и $D_e = 0,1024$ ат. ед. (2,79 эВ; 286,56 кДж/моль). Порядок параметров r_e и D_e , рассчитанных и экспериментальных, один и тот же, и вид потенци-

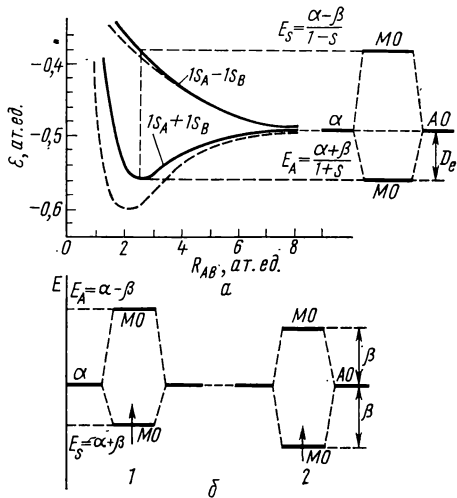


Рис. 34. Первые два состояния иона H_2^+ . Потенциальные кривые основного и отталкивательного состояний (а) и схема энергетических уровней H_2^+ с учетом и без учета интеграла перекрытия (б):

— кривые, вычисленные по (26.30) и (26.34);
 - - - кривые соответствуют точному решению уравнения Шредингера

для ψ_S кроме $1s$ -АО еще и $2p_z$ -функций, получим превосходное согласие с опытом: $r_e = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($1,06 \text{ \AA}$) и $D_e = 2,71 \text{ эВ}$ ($Z_{\text{эфф}} = 1,254$)*.

Волновая функция ψ_S называется *связывающей* МО. Рассмотрим ее подробнее. На рис. 35, а пунктиром нанесены исходные атомные орбитали χ_1 и χ_2 , сплошной линией — молекулярная орбиталь ψ_S , те и другие как функции расстояния от ядер А и В, а также диаграмма плотности электронного облака. В нижней части рис. 35, а дана условная контурная диаграмма электронной плотности, напоминающая топографическую карту. Орбиталь ψ_S и электронная плотность $e\psi^2$ обладают осевой симметрией (цилиндрической), определяемой симметрией равновесной конфигурации ($D_{\infty h}$). По свойствам симметрии орбиталь называют σ -орбиталью. В пространстве между ядрами значения ψ_S и $|\psi_S|^2$ выше, чем было бы оно для изолированной атомной орбитали. Соответственно выше здесь и плотность электронного облака. Это означает, что для связывающей молекулярной орбитали вероятность пребывания электрона в межъядерной области велика. Отрицательный заряд между ядрами притягивает к себе положительные заряды обоих

* Согласие расчета с экспериментом в действительности неплохое. Расчет непосредственно дает электронную энергию $E_S = -15,36 \text{ эВ}$ с погрешностью $1,03 \text{ эВ}$. Однако энергия диссоциации D_e находится как разность $E(H)$ и $E_S = -13,6 - (-15,36) = 1,76 \text{ эВ}$, и для нее погрешность $1,03 \text{ эВ}$ уже велика.

** $2p_z$ -АО, вытянутые вдоль оси z , как бы учитывают поляризацию χ_1 в поле второго ядра и χ_2 — в поле первого ядра.

альной кривой близок к истинному*. Следовательно, пробная волновая функция

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi_1 + \chi_2),$$

пусть и не вполне точная, воспроизводит основные черты истинной волновой функции, в том числе и ее симметрию. Еще лучшие результаты получаются, если в качестве вариационных параметров взять не только c_1 и c_2 , но и эффективный заряд Z в формуле (6.3) для атомных орбиталей χ_1 и χ_2 . Действительно, электрон в молекуле H_2^+ находится в поле двух ядер, поэтому можно считать, что на него действует некий эффективный заряд $Z > 1$. Варьируя c_1 , c_2 и Z , находим минимум потенциальной кривой с $r_e = 1,06 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($1,06 \text{ \AA}$) и $D_e = 2,35 \text{ эВ}$. При этом $Z_{\text{эфф}} = 1,228$. Включив в выражение

ядер и в то же время экранирует их друг от друга, уменьшая их взаимное отталкивание. В результате наблюдается значительное понижение энергии электрона в поле двух ядер молекулы по сравнению с энергией электрона в атоме. Понижение энергии электрона есть результат изменения его потенциальной и кинетической энергии. Для молекулы, как и для атома, справедлива теорема вириала*.

$$E = -\bar{T} = \frac{1}{2} \bar{U}.$$

Средняя кинетическая энергия электрона \bar{T} возрастает при образовании молекулы. В наглядном классическом представлении электрон должен двигаться в поле двух ядер быстрее, чем в атоме. Но средняя потенциальная энергия $\bar{U} = -2\bar{T}$ сильно понижается в результате притяжения к двум ядрам. Общее понижение энергии $E = \bar{U} + \bar{T}$ есть, таким образом, результат преобладающего понижения потенциальной энергии электрона. Поэтому система из двух ядер и электрона оказывается более устойчивой, чем система разъединенных ядер, иными словами, благодаря понижению потенциальной энергии электрона возникает химическая связь. Характерной ее особенностью является коллективизирование электрона всеми (здесь двумя) ядрами молекулы. Такая связь называется ковалентной или чисто ковалентной, как в молекуле H_2^+ , где ядра одинаковы; это означает, что оба ядра молекулы владеют электроном в равной мере. Общее электронное облако обтекает оба ядра. По свойствам симметрии электронного облака образовавшаяся связь называется σ -связью. В основе химической (ковалентной) связи лежат волновые свойства электронов, отражаемые квантовой механикой. В рамках принятого здесь для волновой функции ψ_S приближения МО ЛКАО в этом можно убедиться при анализе роли кулоновского и обменного интегралов в формуле (26.19). Упростим формулу, пренебрегая величиной S' по сравнению с единицей. Тогда

$$E_S \cong \alpha + \beta. \quad (27.2)$$

Подставив (27.2) в выражение для энергии диссоциации

$$D_e = \varepsilon_{\infty} - \varepsilon(r_e) = E(\text{H}) - E_S,$$

получим

$$D_e \cong E(\text{H}) - \alpha - \beta.$$

Но интеграл α на равновесном расстоянии приближенно равен энергии электрона на атомной орбитали, т. е. $E(\text{H})$. Отсюда

$$D_e \cong -\beta. \quad (27.3)$$

Если бы во взаимодействии электрона с ядрами отсутствовал квантово-механический эффект «обмена» электрона между ядрами, обменный интеграл β был бы равен 0, откуда следовало бы $D_e \approx 0$ и, тем самым, невозможность образования устойчивой молекулы из атомов.

Уравнение Шредингера для расчета энергии учитывает одно только

* Теореме вириала удовлетворяют E , U и T , вычисленные с точной волновой функцией для равновесного расстояния.

электрическое взаимодействие между электроном и ядрами. Согласие расчета с экспериментом указывает, что связь в молекуле возникает именно за счет электрических сил. Никаких особых химических сил не существует. Итак, между ядром и электроном действуют только кулоновские силы, но квантовомеханические (волновые) свойства электрона проявляются в том, что распределение заряда в молекуле описывается квадратом волновой функции ψ , и это распределение заряда ведет к понижению энергии системы, к образованию химической связи. Связь в молекуле H_2^+ обусловлена коллективизированием одного единственного электрона. Таким образом, укоренившееся в химии представление Льюиса о химической связи, как образованной общей парой электронов не выдерживает в данном случае проверки опытом. Дело не в числе общих электронов, а в таком их распределении между атомами, чтобы переход от атомной системы к молекулярной сопровождался понижением средней потенциальной энергии электронов.

§ 28. Молекула H_2^+ в методе МО ЛКАО.

Отталкивательное состояние

Второе возможное состояние системы из двух ядер и одного электрона, описываемое молекулярной орбиталью ψ_A , — состояние возбужденное. Энергия в этом состоянии согласно (26.20)

$$E_A = (\alpha - \beta)/(1 - S)$$

или приближенно

$$E_A \approx \alpha - \beta. \quad (28.1)$$

На расстоянии $R \rightarrow \infty$ интеграл $\beta \rightarrow 0$ и $\epsilon_A(\infty) = \alpha = E(H)$. На других расстояниях $\beta < 0$ и $E_A > \alpha = E(H)$, т. е. при сближении атомов в состоянии ψ_A энергия системы непрерывно возрастает по сравнению с энергией разделенных атомов. Вычисленная при помощи (26.20) потенциальная кривая $\epsilon_A(R)$ — верхняя пунктирная на рис. 34, a — хорошо совпадает с кривой точного решения. Это кривая без минимума. Производная $d\epsilon_A/dR$ всюду отрицательна, значит, на любом расстоянии между атомами преобладают силы отталкивания, образование устойчивой молекулы невозможно. Рассмотрим подробнее волновую функцию

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2).$$

На рис. 35, b представлены атомные волновые функции χ_1 и χ_2 с разными знаками и образованная путем ЛКАО волновая функция ψ_A . В центре межъядерной оси $\psi_A = 0$, центр оказывается узловой точкой, здесь функция меняет знак. Легко видеть, что не только в этой точке, но и в плоскости, проходящей через нее перпендикулярно оси (*узловая плоскость*), волновая функция и, следовательно, электронная плотность равны нулю. В самом деле, в любой точке этой плоскости, так же как и в точке, делящей межъядерную ось пополам, расстояние электрона от обоих ядер одинаково: $r_A = r_B$. Тогда исходя из (6.5)

$$\chi_1 = \chi_2 \text{ и } \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\chi_1 - \chi_2) = 0.$$

Следовательно, электронная плотность в узловой плоскости равна нулю. Это означает, что на МО типа ψ_A электронная плотность в межъядерном пространстве понижена, в результате чего отталкивание ядер преобладает над притяжением к ним электрона. Распределение электронной плотности в этом случае (см. рис. 35, б) ведет к повышению энергии

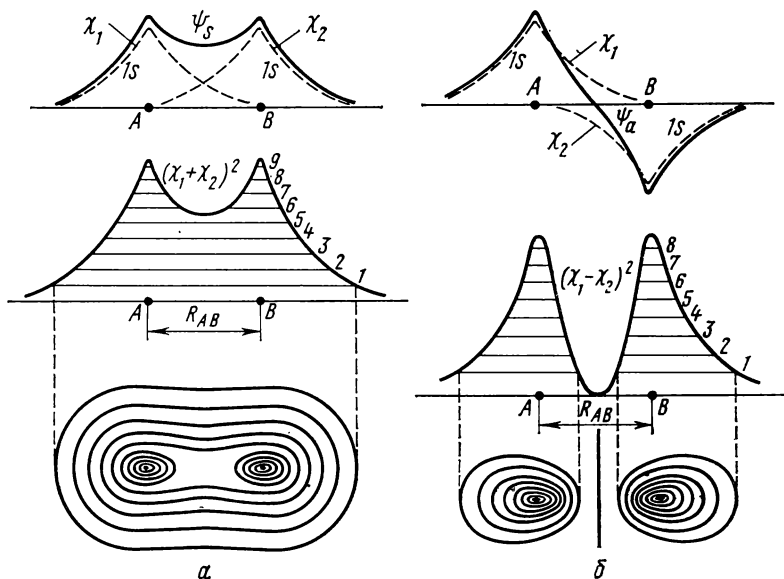


Рис. 35. Образование связывающей (а) и разрыхляющей (б) МО молекулы H_2^+ из АО:

----- волновые функции атомов А и В; ————— волновая функция молекулярного электрона

системы за счет резкого повышения потенциальной энергии. Если каким-либо усилием сблизить ядра и электрон, то, предоставленные самим себе, они в результате отталкивания разойдутся на большие расстояния, где образуют атом водорода в состоянии $1s$ и протон. Химическая связь при таком распределении электронной плотности не образуется. Поэтому молекулярная орбиталь ψ_A называется антисвязывающей или разрыхляющей МО. Она также обладает осевой симметрией и относится к σ -типу.

Кривые потенциальной энергии более высоких возбужденных состояний известны из точного решения уравнения Шредингера для H_2^+ . Не все они отталкивательные, есть среди них и кривые с глубоким минимумом, отвечающие возбужденным молекулам. При диссоциации таких молекул происходит распад на протон и атом H в возбужденном состоянии, например в состоянии $2p$.

§ 29. Молекулярные орбитали гомонуклеарных двухатомных молекул. Молекулярные термы

Так же как система атомных орбиталей водородоподобного атома была использована для построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов (см. § 11), в основу построения электронных конфигураций многоэлектронных молекул с одинаковыми ядрами положена система орбиталей одноэлектронной молекулы — молекулярного иона водорода H_2^+ .

До сих пор были использованы в качестве базиса для построения МО две атомные орбитали $1s$ и получены две молекулярные орбитали ψ_s и ψ_A . Для получения большего числа МО, включающих кроме первого возбужденного и более высокие возбужденные состояния, надо привлечь большее число атомных орбиталей, например $1s, 2p, 3s, 3p$ и другие атомные орбитали. Число полученных при этом МО будет равно числу АО, использованных в качестве базисных. Так, используя $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ и $2p_z$ орбитали двух атомов водорода, получаем систему из 10 молекулярных орбиталей молекулы H_2^+ . Молекулярные орбитали систематизируются по энергии, связывающим свойствам и симметрии.

Связывающие свойства. Подразделение МО на связывающие и разрыхляющие проводится по тому, какое действие на связь оказывает электрон, поступаая на молекулярную орбиталь. На связывающей орбитали энергия электрона ниже, чем она была в атоме на соответствующей АО, благодаря чему достигается выигреш энергии, возникает или упрочняется связь между атомами. На антисвязывающей или разрыхляющей МО энергия электрона выше, чем на соответствующей АО, поэтому переход с АО на разрыхляющую МО связан с затратой энергии, в результате чего связь не может возникнуть (как в отталкивательном состоянии H_2^+) либо она дестабилизируется, разрыхляется (когда в электронную систему добавляется электрон на разрыхляющую МО).

Помимо связывающих и разрыхляющих МО в молекулах различают и несвязывающие МО. Энергия электронов на такой МО практически не отличается от его энергии на соответствующей АО ($E_i \cong \alpha$)*. Подразделяя орбитали по связывающим свойствам, не следует забывать, что отрыв электрона с любой орбитали, в том числе разрыхляющей, требует затраты энергии (энергия ионизации, выражаемая обычно через потенциал ионизации молекулы — ПИ)**, а поступление свободного электрона на незаполненную внешнюю орбиталь, даже разрыхляющую, может сопровождаться выделением энергии (средство молекулы к электрону — СЭ).

Соотношение между энергией электрона в молекуле (для равновесного расстояния) и в атоме можно схематически представить на диаграмме (см. рис. 34, а). Для этого проведем справа от потенциальных кривых основного и возбужденного состояний горизонтали, отвечающие энергии системы H_2^+ и энергии невзаимодействующих атомов. Мы по-

* Несвязывающие МО появляются у гетеронуклеарных двухатомных молекул, например HF.

** Это связано с тем, что хотя энергия электрона на разрыхляющей МО выше, чем на соответствующей АО, она все же ниже, чем энергия свободного электрона.

лучили диаграмму уровней энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей (соответственно нижняя и верхняя горизонталю). Здесь же нанесены на одной горизонтали уровни энергии электрона на атомных орбиталях $1s$ атомов водорода А и В. Расстояние между энергетическими уровнями АО и связывающей МО несколько меньше, чем между уровнями АО и разрыхляющей МО, что следует из соотношений (26.19) и (26.20). Поэтому электрон на разрыхляющей орбитали разрыхляет связь сильнее, чем укрепляет ее электрон на связывающей.

Часто исходят из приближенных равенств (27.2) и (28.1), тогда уровни энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей разместятся на одном и том же расстоянии, равном β , от средней горизонтали (см. рис. 34, б). Рис. 34, б ясно указывает, что переход электрона с орбитали атома на связывающую молекулярную орбиталь приводит к понижению энергии системы, а переход на разрыхляющую орбиталь повышает энергию системы по сравнению с энергией невзаимодействующих атомов.

Симметрия. Важнейшей характеристикой МО является ее симметрия. В конечном счете связывающие свойства также определяются симметрией молекулярной орбитали. В то время как атомная орбиталь имеет один центр — ядро атома, молекулярная орбиталь в двухатомной молекуле имеет два центра: ядра А и В. Здесь в отличие от атома уже не все направления в пространстве равноценны. Между ядрами возникает сильное электрическое поле. Таким образом, *направление межъядерной оси — особое направление* в пространстве для молекулярного электрона, направление электрического поля ядер. Симметрия МО относительно этой оси определяет ее главные свойства. Вектор орбитального момента импульса электрона l прецессирует вокруг межъядерной оси, так что его проекция на ось равна:

$$l_z = m_l(\hbar/2\pi).$$

Магнитное квантовое число может принимать значения $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$. В электрическом поле в отличие от магнитного состояния, отличающиеся только направлением вращения электрона, имеют одинаковую энергию (например, состояния с $m_l = 1$ и $m_l = -1$). Поэтому для систематики состояний электрона в молекуле с осевой симметрией поля ядер используют абсолютное значение магнитного квантового числа электрона, обозначаемое строчной буквой λ : квантовое число $\lambda = |m_l|$.

Взаимодействие электрона с электрическим полем ядер значительно и зависит от величины λ . Поэтому состояния с разными λ сильно различаются по энергии, представляя собой по сути отдельные энергетические уровни, и квантовое число λ играет важную роль при систематизации молекулярных орбиталей двухатомных (и линейных) молекул. Напротив, квантовые числа n и l , появляющиеся при решении уравнения Шредингера для атома водорода, т. е. для движения электрона в поле одного центра, утрачивают свою важность для молекулы и применяются только для указания на то, из каких атомных орбиталей образована молекулярная орбиталь электрона. В соответствии с квантовым числом λ мо-

лекулярные орбитали обозначаются строчными греческими буквами:

Квантовое число λ	0	1	2
Символ МО	σ	π	δ

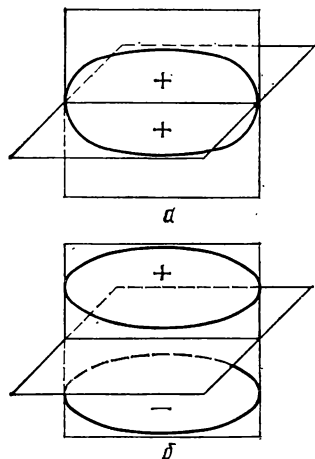


Рис. 36. Симметрия σ - (а) и π -молекулярных (б) орбиталей

Рассмотрим подробно только орбитали σ - и π -типа. Симметрия σ - и π -орбиталей молекулы различна. Проведем через ось молекулы (ось z координат) две взаимно перпендикулярные плоскости σ_v . Пусть в одной из них проходит максимальное сечение граничной поверхности орбитали. Тогда при отражении во второй плоскости σ -орбиталь не изменяет знака, а π -орбиталь изменяет знак на противоположный (рис. 36). Так как данному значению λ (кроме $\lambda=0$) отвечают два значения m_l , отличающиеся знаком, то все орбитали, кроме σ , дважды вырождены, т. е.

данному λ отвечают две орбитали равной энергии.

При интерпретации спектров очень важны свойства четности или нечетности, которыми обладают орбитали относительно центра симметрии. У двухатомных молекул с одинаковыми ядрами есть такой центр. В соответствии с этим МО подразделяются на четные (g) и нечетные (u).

Теперь можно перейти непосредственно к систематике первых десяти МО молекулы H_2^+ . Первые две, образованные линейной комбинацией атомных орбиталей $1s$, уже рассмотрены нами. Молекулярная орбиталь основного состояния $\psi_s = \chi_A + \chi_B$ (нормировочный множитель опущен) может быть записана и так: $\psi_s = 1s_A + 1s_B$. Так как в состоянии $1s$ магнитное число $m_l = 0$, то и $\lambda = 0$, следовательно, эта орбиталь σ -типа. Символ $\sigma 1s$ указывает и на состояние разъединенных атомов, из орбиталей которых она построена. Как видно на рис. 35, $\sigma 1s$ -орбиталь положительна во всех областях пространства и поэтому при инверсии в центре не изменяет знака; эта орбиталь — четная. Ее символ $\sigma 1s_g$. В то же время она связывающая и иногда ее обозначают как $\sigma 1s_{gcb}$. Следующая орбиталь $\psi_u = 1s_A - 1s_B$. Это тоже $\sigma 1s$ -орбиталь, но, как видно из рис. 35, при инверсии в центре она изменяет знак, поэтому обозначается $\sigma 1s_u$. Центр симметрии является для $\sigma 1s_u$ орбитали узловой точкой. Через него проходит перпендикулярно оси молекулы узловая плоскость, где электронная плотность равна нулю. Вследствие этого $\sigma 1s$ -орбиталь — разрыхляющая, что и обозначается звездочкой справа вверху: $\sigma^* 1s_u$. Обе рассмотренные МО относятся к первому квантовому слою. Следующая пара молекулярных орбиталей $\sigma 2s_{gcb}$ и $\sigma^* 2s_u$ образована из $2s$ атомных орбиталей. Эти МО аналогичны рассмотренным МО первого квантового слоя и отличаются только более высокой энергией.

Перейдем к МО, образованным атомными p_z -орбиталями. Атомные орбитали p_z , с одной стороны, и p_x и p_y — с другой, имеют разную симметрию относительно межъядерной оси, принятой за ось z , и соответ-

венно образуют МО разных типов. Молекулярные орбитали $2p_{z_A} + 2p_{z_B}$ и $2p_{z_A} - 2p_{z_B}$ принадлежат к σ -типу (для p_z -электрона $m_l = 0$ и, следовательно, $\lambda = 0$). Обозначим их символом $\sigma 2p_z$, или сокращенно σ_z . Одна из них (рис. 37), четная и связывающая, $\sigma_{g, 2p_z}$, другая, более

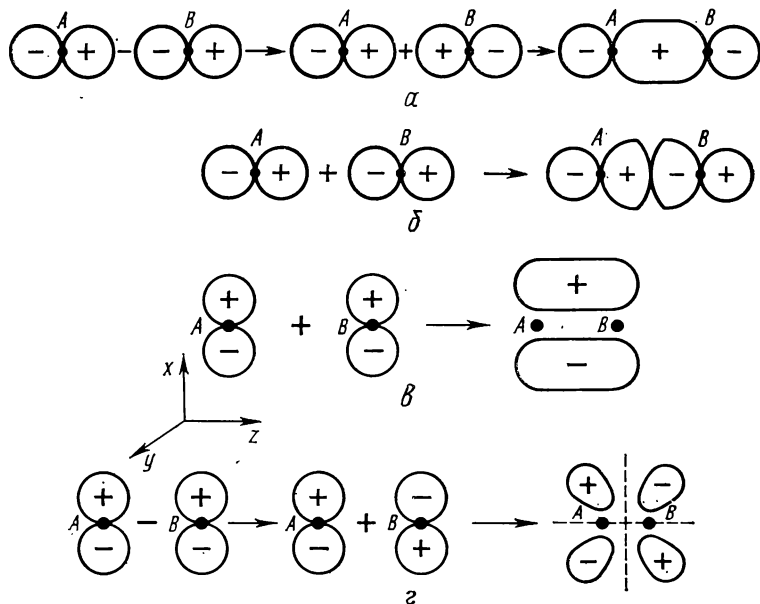


Рис. 37. Образование σ - и π -орбиталей из p_z - и p_x -орбиталей атомов А и В:
 а — связывающая $\sigma_g 2p_z$ -МО; б — разрыхляющая $\sigma_u^* 2p_z$ -МО; в — связывающая $\pi_g 2p_x$ -МО; г — разрыхляющая $\pi_u^* 2p_x$ -МО

высокая по энергии, нечетная и разрыхляющая, $\sigma_{z_u}^*$. Как все σ -орбитали, они обладают осевой (цилиндрической) симметрией. Для $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей m_l соответственно равно $+1$ и -1 , вследствие чего образованные ими МО относятся к π -типу ($\lambda = 1$). Как видно из рис. 37, орбитали $2p_{x_A} + 2p_{x_B}$ и $2p_{x_A} - 2p_{x_B}$ соответственно связывающая, нечетная и более высокая, разрыхляющая, четная. Их обозначения $\pi 2p_{x_u}$ и $\pi^* 2p_{x_g}$ можно проще записать π_{x_u} и $\pi_{x_g}^*$. Если межъядерная ось была для σ -орбитали осью C_∞ (совмещение фигуры с самой собой при повороте на любой угол), то для π -орбитали она ось C_2 (совмещение при повороте на 180°). У π_{x_u} -орбитали имеется одна узловая плоскость, проходящая через ось молекулы (yz) и в отличие от σ -орбитали значение волновой функции и электронной плотности на самой оси равно нулю. Связывающие свойства орбитали определяет непрерывное электронное облако, охватывающее ядра над и под узловой плоскостью. Разрыхляющие свойства $\pi_{x_g}^*$ -орбитали обусловлены еще одной узловой плоскостью (xz), проходящей через центр симметрии перпендикулярно оси молекулы и разрывающей таким образом электронное облако в области между ядрами. π -Орбитали дважды вырождены. Действительно,

линейной комбинацией $2p_y + 2p_y$ и $2p_y - 2p_y$ образуются две молекулярные орбитали π_{yu} и π_{yg}^* , совпадающие по энергии соответственно с π_{xu} и π_{xg}^* . Орбитали π_x и π_y ортогональны, их узловые плоскости взаимно перпендикулярны. В табл. 7 приведены символы и перечень свойств симметрии первых десяти молекулярных орбиталей молекулы H_2^+ .

Т а б л и ц а 7. Систематика первых десяти молекулярных орбиталей молекулы H_2^+

Молекулярная орбиталь по методу ЛКАО	Квантовое число λ	Символ молекулярной орбитали	Свойства симметрии* относительно операций		Связывающие свойства
			отражения в плоскости yz	инверсии в центре	
$1s + 1s$	0	$\sigma 1s_g$	+	+	Связывающая
$1s - 1s$	0	$\sigma^* 1s_u$	+	—	Разрыхляющая
$2s + 2s$	0	$\sigma 2s_g$	+	+	Связывающая
$2s - 2s$	0	$\sigma^* 2s_u$	+	—	Разрыхляющая
$2p_z - 2p_z$	0	$\sigma 2p_z$	+	+	Связывающая
$2p_z + 2p_z$	0	$\sigma^* 2p_u$	+	—	Разрыхляющая
$2p_x + 2p_x$	1	$\pi 2p_u$	—	—	Связывающая
$2p_y + 2p_y$	1	$\pi 2p_u$	—	—	»
$2p_x - 2p_x$	1	$\pi^* 2p_x$	—	+	Разрыхляющая
$2p_y - 2p_y$	1	$\pi^* 2p_y$	—	+	»

* Знак «+» обозначает, что операция не изменяет знака волновой функции, знак «—» указывает на изменение знака при операции.

Как видно из табл. 7, четные σ -орбитали одновременно и связывающие, нечетные — разрыхляющие, а у π -орбиталей наоборот. Поэтому, указывая символ четности, можно опускать символ связывания. σ - и π -Орбитали, относящиеся к более высоким квантовым уровням, обладают теми же свойствами симметрии, что и рассмотренные орбитали. При линейной комбинации атомных d -орбиталей образуются σ -, π - и δ -орбитали*.

Энергия. Уже говорилось, что система молекулярных орбиталей молекулы H_2^+ используется для построения электронных конфигураций двухатомных гомонуклеарных молекул, аналогично тому, как система орбиталей атома H используется для построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов. Как и для атома, заполнение молекулярных орбиталей происходит в соответствии с принципом наименьшей энергии и принципом Паули. Порядок, в котором возрастают энергии молекулярных орбиталей, устанавливается при исследовании молекулярных спектров и другими экспериментальными методами, а также при помощи квантовомеханических расчетов. Для ориентировки при использовании метода ЛКАО можно считать, что МО, образованные комбинацией АО первого квантового слоя ($n = 1$), энергетически ниже, чем орбитали, образованные комбинацией АО второго квантового слоя ($n = 2$). Как и для атомов, величина зарядов ядер может влиять на очередность заполнения орбиталей. Для гомонуклеарных молекул, бо-

* δ -Орбитали здесь не рассматриваются.

лее тяжелых, чем N_2 , Малликоном установлена последовательность орбиталей по энергии:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

Эту же последовательность можно записать проще:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (\text{А})$$

Для более легких молекул ($H_2 - N_2$) она принимает вид

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*. \quad (\text{В})$$

Иногда в записи не указывается ни происхождения, ни связывающих свойств орбиталей, а отмечается лишь энергетическая последовательность и ведется отдельная нумерация σ - и π -орбиталей. При этом ряд (В) будет выглядеть так:

$$1\sigma < 2\sigma < 3\sigma < 4\sigma < 1\pi < 5\sigma < 2\pi < 6\sigma. \quad (\text{С})$$

Совокупность молекулярных орбиталей, занятых электронами, определяет электронную конфигурацию молекулы. У молекул в основном состоянии электронные уровни заполняются в последовательности (А) или (В). При возбуждении молекул обычно один электрон переходит с определенного уровня на свободный, более высокий. Возникает возбужденное состояние молекулы с новой электронной конфигурацией. Соответственно этому различают основной и возбужденный термы (уровни энергии) молекулы.

Молекулярные термы*. Вследствие взаимодействия электронов и взаимодействия их спинов электронное облако молекулы характеризует вектор суммарного орбитального момента импульса L и вектор суммарного спина S ; как это было у многоэлектронного атома (см. § 13). Векторам соответствуют квантовые числа L и S . (Расчеты L и S описаны в § 13.) Вектор орбитального момента прецессирует в электрическом поле ядер молекулы, ориентируясь согласно правилам квантования, и взаимодействуя с этим полем. Так как симметрия поля ядер осевая — энергетическое состояние молекулы зависит не от самого L , но от составляющей вектора L в направлении поля, т. е. от проекции момента на ось молекулы L_z :

$$L_z = M_L (h/2\pi).$$

Магнитное число $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$. Таким образом, для одной электронной конфигурации возможны $(2L + 1)$ состояний с различными M_L . Различие в знаке M_L (например, $M_L = 1$ и $M_L = -1$) отражается только на направлении вращения электронов, но не на взаимодействии их с электрическим полем ядер. Энергия взаимодействия зависит лишь от абсолютной величины квантового числа M_L . Поэтому для молекулы вводится квантовое число, обозначаемое прописной греческой буквой Λ :

$$\Lambda = |M_L|$$

* При первом чтении этот раздел параграфа можно опустить.

Состояния с различными значениями Λ сильно различаются по энергии и должны рассматриваться как отдельные уровни электронной энергии (молекулярные электронные термы)*.

В магнитном поле, создаваемом орбитальным моментом L , вектор S суммарного спина ориентируется согласно правилам квантования. Его проекция на направление поля S_z подчиняется правилам квантования:

$$S_z = M_S \frac{h}{2\pi}, \quad M_S = S, S-1, \dots, -S.$$

Всего возможно $2S+1$ значений квантового числа M_S . Как и в многоэлектронном атоме, спин-орбитальное взаимодействие дает суммарный вектор полного момента $\Omega = L+S$.

Квантовое число полного момента $\Omega = \Lambda + M_S$. При данном Λ возможны $2S+1$ значений Ω в соответствии с $2S+1$ ориентаций вектора S относительно вектора L . Поэтому каждый терм с данным Λ расщеплен на $2S+1$ близлежащих подуровней энергии, так называемых компонентов мультиплета. Число $2S+1$ называют мультиплетностью терма**.

Систематика электронных термов молекул ведется по значениям квантового числа Λ , а также квантовых чисел S и Ω . Символами молекулярных термов служат прописные греческие буквы в соответствии со значениями квантового числа Λ :

Квантовое число	$\Lambda = 0$	1	2	3	4
Символ молекулярного терма	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Со включением квантовых чисел S и Ω символ терма имеет вид $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$.

Слева сверху записывают мультиплетность терма, внизу справа — соответствующее значение Ω . Здесь же для гомонуклеарных молекул ставится и символ четности или нечетности молекулярной волновой функции. В символах термов отмечаются и другие свойства симметрии. Так, для Σ -термов вверху справа ставится знак «+» (Σ^+), если волновая функция молекулы не меняется при изменении знака всех координат ядер и электронов на обратный, и знак «—», если $\psi_{\text{мол}}$ -функция изменяет при этом свой знак (Σ^-). Электронные термы молекул устанавливаются при изучении молекулярных спектров. Они могут быть, в принципе, установлены и квантовомеханическими методами. Для огромного большинства двухатомных молекул терм основного состояния синглетный: $^1\Sigma_g$ для гомонуклеарных и $^1\Sigma$ для гетеронуклеарных (число электронов четное, спины электронов на всех МО спарены, $S=0$). Точное знание молекулярных термов основного и низлежащих возбужденных состояний важно при выполнении термодинамических расчетов статистическими методами.

* Каждому $\Lambda \neq 0$ отвечают две волновые функции молекулы различающиеся знаком при M_L , т. е. соответствующее состояние молекулы дважды вырождено.

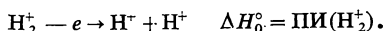
**Для Σ -термов, т. е. термов с $\Lambda=0$, не возникает магнитного момента вдоль межъядерной оси, и вектор спина не ориентирован, поэтому расщепление терма не происходит; тем не менее и в этом случае величина $2S+1$ называется мультиплетностью.

§ 30. Гомонуклеарные молекулы, образованные атомами
 1-го периода периодической системы

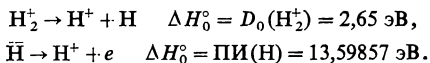
Молекула H_2^+ . Электронная конфигурация в основном состоянии H_2^+ [$\sigma_g 1s$], молекулярный терм ${}^2\Sigma_g$ (дублет Сигма)*. Единственный электрон молекулы на σ_g связывающей орбитали обеспечивает химическую связь. Энергия основного состояния $E_S(\text{H}_2^+) \approx \alpha + \beta$. Энергия химической связи:

$$D_e = E(\text{H}) - E(\text{H}_2^+) \approx (\alpha) - (\alpha + \beta) = -\beta.$$

Полученное соотношение позволяет приближенно считать $-\beta$ равным экспериментальному значению $D_e(\text{H}_2^+) = 2,79$ эВ. Такой способ оценки β называют эмпирическим в отличие от расчета по формуле (26.4). Орбитальная энергия $E_S \approx \alpha + \beta$ равна энергии отрыва электрона с $\sigma 1s$ -орбитали с обратным знаком: $-E_S = \text{ПИ}(\text{H}_2^+)$. Это соотношение (теорема Купменса), приближенное для других молекул, для одноэлектронной H_2^+ выполняется точно, так как не надо учитывать взаимодействия электронов друг с другом. ПИ (H_2^+) найдем из термохимического цикла. При ионизации ион H_2^+ распадается на два протона и электрон:



Мысленно проведем этот процесс в две стадии:



Отсюда $\text{ПИ}(\text{H}_2^+) = D_0(\text{H}_2^+) + \text{ПИ}(\text{H}) = 16,25$ эВ. Потенциалы ионизации обычных молекул несколько ниже этого значения.

Сродство молекулы H_2^+ к электрону $\text{СЭ}(\text{H}_2^+)$ — это изменение энергии в процессе $\text{H}_2^+ + e \rightarrow \text{H}_2$; $\text{СЭ}(\text{H}_2^+) = 15,4261$ эВ. Это очень высокое сродство к электрону, намного превышающее СЭ обычных молекул (и атомов)**.

Молекулярные параметры $D_0(\text{H}_2^+) = 2,65$ эВ и $r_e(\text{H}_2^+) = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м (1,06 Å) говорят о достаточной прочности молекулы, ее физической устойчивости (потенциальная кривая с глубоким минимумом). В то же время молекулярный ион H_2^+ — свободный радикал и химически весьма активен. Радикалами называют частицы, у которых внешняя орбиталь занята только одним электроном. У ион-радикала H_2^+ есть возможность заселения связывающей орбитали вторым электроном, что приводит к добавочному понижению энергии (высокое СЭ). Поэтому H_2^+ — химически активная частица, захватывающая электроны из окружения. Другие свободные радикалы большей частью также обладают повышенной реакционной способностью и малым временем жизни. Однако известны

* Для термина Σ -мультиплетность имеет формальный характер, поскольку нет орбитального магнитного момента, и вектор спина ориентирован произвольно.

** $\text{СЭ}(\text{H}_2^+) = \text{ПИ}(\text{H}_2)$.

и относительно стабильные свободные радикалы. Радикальный характер молекулы H_2^+ легко обнаруживается по ее парамагнетизму. Этот парамагнетизм обусловлен спином электрона, поскольку в Σ -состоянии орбитальный магнитный момент равен нулю. Другие свободные радикалы также обладают парамагнетизмом, и благодаря этому их присутствие в веществе можно обнаружить, исследуя его магнитные свойства. Особенно эффективен для обнаружения свободных радикалов и измерения их концентрации метод электронного парамагнитного резонанса (см. § 19, также [к-6]).

Молекула H_2 . Электронная конфигурация в основном состоянии $H_2[(\sigma_g 1s)^2]$. В основном состоянии молекулы два ее электрона согласно принципу наименьшей энергии занимают наиболее низкую орбиталь $\sigma 1s$ и согласно запрету Паули имеют противоположные спины. Суммарный спин равен нулю, молекула должна быть диамагнитна; что и наблюдается. Молекулярный терм $^1\Sigma_g$ (синглет сигма). Схема заселенности МО молекулы H_2^+ и последующих приведена на рис. 38*.

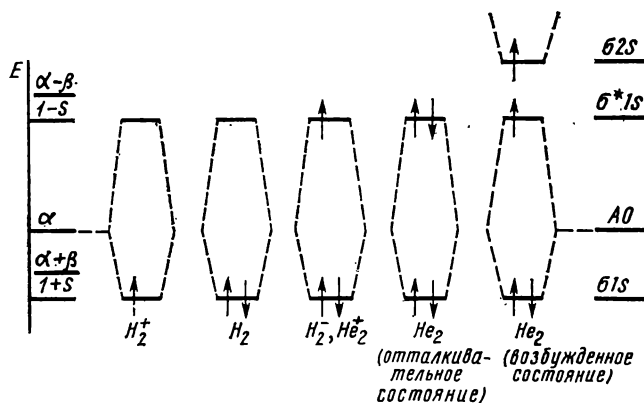


Рис. 38. Схемы заполнения МО молекул, образованных атомами 1-го периода

Координатная волновая функция *основного* состояния молекулы в нулевом приближении может быть представлена произведением одноэлектронных волновых функций:

$$\psi_{\text{омол}}(H_2) = \psi_{\sigma 1s}(1) \psi_{\sigma 1s}(2), \quad (30.1)$$

или в соответствии с (26.1)

$$\psi_{\text{омол}}(H_2) = \frac{1}{2} [\chi_1(1) + \chi_2(1)] [\chi_1(2) + \chi_2(2)], \quad (30.2)$$

где χ_1 и χ_2 — атомные орбитали при ядрах А и В; (1) и (2) — координаты первого и второго электронов.

Решение уравнения Шредингера с этой волновой функцией показывает, что молекула H_2 должна быть устойчивой (имеется глубокий мини-

* Надо иметь в виду, что на рис. 38 α и β неодинаковы для разных молекул, т. е. уровни α и $(\alpha + \beta)/(1 + s)$ для H_2^+ и He_2^+ различны.

мум на потенциальной кривой). Это большой успех метода МО. Волновая функция (30.1) приводит к молекулярным параметрам $D_0(\text{H}_2) = 2,681$ эВ и $r_e(\text{H}_2) = 0,850 \cdot 10^{-10}$ м (0,850 Å), которые отличаются от экспериментальных $D_0(\text{H}_2) = 4,47764$ эВ и $r_e(\text{H}_2) = 0,74142 \cdot 10^{-10}$ м (0,74142 Å). Различие связано с приближенным характером волновой функции (30.1).

Увеличение прочности связи H_2 по сравнению с H_2^+ объясняется тем, что на σ_{1s} связывающей орбитали имеется теперь два электрона вместо одного, электронная плотность между ядрами возрастает, несмотря на межэлектронное отталкивание, возрастают силы притяжения между электронным облаком и ядрами.

Из многоэлектронных молекул наиболее простая молекула — H_2 . При решении уравнения Шредингера для таких молекул энергия отталкивания ядер не включается в электронный гамильтониан (см. с. 98), поэтому здесь в кулоновский интеграл не входит энергия отталкивания ядер. Электронная энергия будет суммой орбитальных энергий по (24.2), а формула для полной энергии с включением отталкивания ядер примет вид

$$E = 2 \sum_1^n E_i - E_{\text{экр. отт}} + E_{\text{яд. отт}}.$$

Часто принимается приближение Хюккеля ($E_{\text{экр. отт}} = E_{\text{яд. отт}}$), после чего формула (24.2) преобразуется к виду

$$E = 2 \sum_1^n E_i.$$

Принимая $E_i = (\alpha \pm \beta) / (1 \pm S) \approx \alpha \pm \beta$, имеем для H_2

$$E(\text{H}_2) = 2E_{1s} = 2(\alpha + \beta).$$

Энергия диссоциации молекулы будет

$$D_e = 2E(\text{H}) - E(\text{H}_2) \approx 2(\alpha) - 2(\alpha + \beta) \approx -2\beta.$$

Эмпирическая величина интеграла β приблизительно равна $-D_e/2$ или $\beta \approx 4,75/2 \approx 2,4$ эВ. Не следует думать, что интеграл β для H_2 и H_2^+ один и тот же. Во-первых, оператор Гамильтона в интеграле $\beta = H^{12} = \int \chi_1 \hat{H} \chi_2 \cdot d\tau$ для молекул H_2 и H_2^+ имеет разное выражение (см. § 21), во-вторых, интеграл вычисляется при разных значениях межъядерного равновесного расстояния в H_2 и H_2^+ ; то, что $D_e(\text{H}_2) = 4,75$ эВ почти вдвое выше, чем $D_e(\text{H}_2^+)$ и $\beta(\text{H}_2) \approx \beta(\text{H}_2^+)$; — случайное совпадение.

Если согласно теореме Купменса принять, что ПИ молекулы H_2 равен орбитальной энергии $\alpha + \beta$ с обратным знаком, то ПИ = $13,6 + 2,4 = 16$ эВ. В действительности ПИ (H_2) = $15,42$ эВ, что весьма близко к нашей оценке. Сродство к электрону молекулы H_2 отрицательно, присоединение электрона требует затраты энергии, поскольку σ_{1s} -орбиталь заполнена, и он должен разместиться на более высокой орбитали; СЭ (H_2) = $-3,58$ эВ.

Рассмотрим подробнее волновую функцию молекулы H_2 . Раскрыв скобки в (30.2), получим выражение

$$\psi_{\text{омол}}(\text{H}_2) = \chi_1(1)\chi_2(2) + \chi_2(1)\chi_1(2) + \chi_1(1)\chi_1(2) + \chi_2(1)\chi_2(2). \quad (30.3)$$

Если первые два члена описывают состояние, когда электронная плотность поровну распределена между ядрами, последние два описывают так называемое ионное состояние, когда оба электрона сосредоточены около одного из ядер. Поскольку ядра в H_2 идентичны, такое состояние значительно менее вероятно, однако вклад ионных состояний в (30.3) составляет 50%. В этом крупный недостаток функции (30.1)*. Кроме того, волновая функция (30.1) составлена как произведение независимых одноэлектронных функций. Поэтому вероятность нахождения электрона (1) вблизи некой точки a не зависит от вероятности нахождения электрона (2) в той же точке. Это противоречит физической реальности, т. е. стремлению электронов избегать друг друга вследствие идентичности заряда (явление корреляции электронов). Еще в 1933 г. Джеймс и Кулидж предложили тринадцатичленную волновую функцию, учитывающую корреляцию электронов, и получили с ней r_e и D_e в хорошем согласии с опытом.

В настоящее время для расчета молекулы H_2 использованы значительно более точные, но сложные волновые функции, например волновая функция Колоса и Волневича, которая определялась вариационным методом в виде разложения по функциям Джеймса и Кулиджа и состояла из ста членов**. При помощи функций такого типа можно рассчитать истинное распределение электронной плотности в молекуле. На рис. 39, а

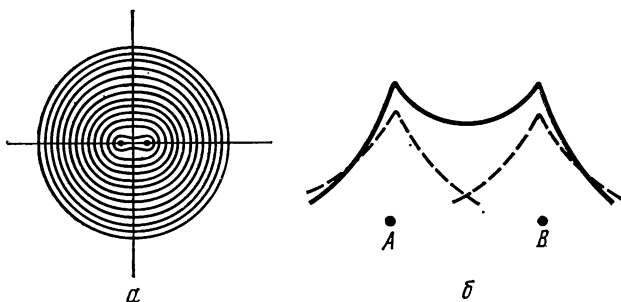


Рис. 39. Распределение электронной плотности в молекуле H_2 :
 а — контурная диаграмма электронной плотности; б — электронная плотность в молекуле (—) и изолированных атомах (---)

представлена контурная диаграмма электронной плотности в молекуле H_2 , полученная в 1966 г. Уоллом [18]. По своему типу она мало отличается от диаграммы, которую можно построить по приближенной функции (30.1). Электронное облако симметрично обтекает оба ядра, демонстрируя классическое распределение заряда при ковалентной связи. На рис. 39, б диаграмма электронной плотности вдоль оси показывает, как заряд из внешних областей перемещается в межъядерную

* Этого недостатка лишена функция Гейтлера — Лондона (23.1), но она совсем не учитывает вклада ионных состояний.

**С ней впервые было получено значение $D_0(H_2) = 36117,4 \text{ см}^{-1}$ (4,4780 эВ), более точное, чем известное тогда экспериментальное. Новый эксперимент Герцберга подтвердил правильность расчета, $36116,3 < D_0 < 36118,3 \text{ см}^{-1}$.

область при образовании химической связи. На рис. 40 представлена разность электронной плотности в молекуле и в не взаимодействующих атомах Н на том же расстоянии [19]. Это одна из многих контурных диаграмм Бейдера, построенных по весьма точным волновым функциям. В межъядерной области электронная плотность превышает суммарную плотность в невозмущенных атомах за счет понижения плотности в остальной части молекулы. Таким образом, качественная картина ковалентной связи, рассмотренная ранее на основе очень приближенного представления о молекулярной орбитали, подтверждается весьма точными квантовомеханическими расчетами*.

Полная волновая функция молекулы H_2 с учетом спина в нулевом приближении должна быть антисимметрична к перестановке координат электронов (принцип Паули) и имеет тот же вид, что и функция двух электронов атома гелия (§ 10):

$$\Phi_{0-} = \varphi_i(1) \varphi_k(2) - \varphi_k(1) \varphi_i(2). \quad (30.4)$$

Выражение (30.4) описывает возможные состояния молекулы H_2 , основное и возбужденные.

Основное состояние молекулы H_2 . В основном состоянии оба электрона занимают σ_{1s} -орбиталь, следовательно, координатная часть волновой функции $\varphi = \psi_{\sigma_{1s}} \eta$ у них одинакова. Если бы и спиновая часть φ была у них одинакова, то φ_i и φ_k были бы равны, и функция превратилась бы в нуль, молекула исчезла бы. Но она существует. Следовательно, электроны на σ_{1s} -орбиталях отличаются спином**. Это различие можно отразить в символах спин-орбиталей $\varphi_{\sigma_{1s}}$ и $\bar{\varphi}_{\sigma_{1s}}$ или сокращенно φ_1 и $\bar{\varphi}_1$. (Для спина $-\frac{1}{2}$ над φ ставится черточка.)

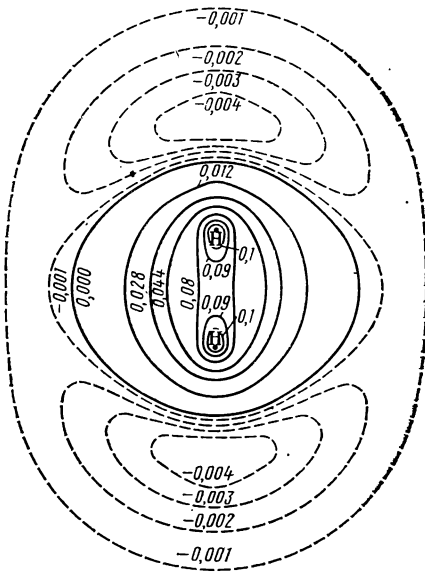


Рис. 40. Карта плотностной разности для молекулы H_2 :

— контуры, на которых $\Delta\rho$ имеет положительное значение; — контуры, на которых $\Delta\rho$ имеет отрицательное значение

* Последующий материал о молекуле H_2 при первом чтении можно опустить.

** Так же, как и в методе ВС, в основном состоянии H_2 спины электронов антипараллельны.

Волновая функция молекулы H_2 в основном состоянии в этой символической форме имеет вид*

$$\Phi_{0-} = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \overline{\varphi}_1(1) & \overline{\varphi}_1(2) \end{vmatrix} = \varphi_1(1)\overline{\varphi}_1(2) - \varphi_1(2)\overline{\varphi}_1(1). \quad (30.5)$$

Если подставить значения $\varphi = \psi\eta_+$ и $\overline{\varphi} = \psi\eta_-$, получим

$$\begin{aligned} \Phi_{0-} &= \psi_1(1)\psi_1(2)\eta_+(1)\eta_-(2) - \psi_1(2)\psi_1(1)\eta_+(2)\eta_-(1) = \\ &= \psi_1(1)\psi_1(2)[\eta_+(1)\eta_-(2) - \eta_+(2)\eta_-(1)]. \end{aligned}$$

Полная волновая функция Φ_{0-} , антисимметричная, предстает в виде произведения симметричной координатной функции $\psi_1(1)\psi_1(2)$ и антисимметричной спиновой $[\eta_+(1)\eta_-(2) - \eta_+(2)\eta_-(1)]$. Таким образом, чтобы Φ_{0-} была антисимметрична, такой должна быть только одна из двух ее частей. Так как антисимметричная спиновая функция для двух электронов в основном состоянии H_2 возможна только одна, состояние это синглетное, $S=0$.

Первое возбужденное состояние молекулы H_2 . Ближайшим к основному состоянию ${}^1\Sigma_g$ молекулы H_2 является возбужденное состояние ${}^3\Sigma_u$ (триплет сигма), электронная конфигурация в этом состоянии $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$. Один электрон находится на $\sigma_g 1s$ -связывающей, другой — на $\sigma_u^* 1s$ -разрыхляющей орбитали. Поясним, почему состояние триплетное и нечетное. Координатная волновая функция нулевого приближения для ${}^3\Sigma_u$ антисимметрична по отношению к перестановке координат, так как одна из двух орбиталей $\sigma_u^* = \chi_1 - \chi_2$ антисимметрична. Чтобы антисимметричной была и полная волновая функция Φ , спиновая функция должна быть симметрична к перестановке координат. Поэтому здесь спины должны быть параллельны, т. е. суммарный спин $S=1$, мультиплетность $2S+1=3$. Это означает, что возможны три состояния с параллельными спинами, которым отвечают три спиновые функции, симметричные к перестановке координат:

$$\begin{aligned} \eta_+(1)\eta_+(2), \quad M_s &= 1, \\ \eta_-(1)\eta_-(2), \quad M_s &= -1, \\ \eta_+(1)\eta_-(2) + \eta_-(1)\eta_+(2), \quad M_s &= 0. \end{aligned}$$

Так как один электрон занимает четную, а другой — нечетную орбиталь, то по правилу произведения ($gu=u$) состояние это нечетное. Отсюда терм ${}^3\Sigma_u$; энергия ${}^3\Sigma_u$ состояния в приближении Хюккеля

$$E = E_S + E_A = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} + \frac{\alpha - \beta}{1 - S} > 2\alpha,$$

* Аналогично для молекулы с $2n$ электронами волновую функцию основного состояния с учетом принципа Паули записывают в виде определителя:

$$\Phi_{0-} = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(2n) \\ \overline{\varphi}_1(1) & \overline{\varphi}_1(2) & \dots & \overline{\varphi}_1(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(2n) \\ \overline{\varphi}_n(1) & \overline{\varphi}_n(2) & \dots & \overline{\varphi}_n(2n) \end{vmatrix} \quad (30.6)$$

т. е. выше, чем энергия двух электронов на АО, и связь не возникает; электрон на антисвязывающей МО разрыхляет связь сильнее, чем укрепляет ее электрон на связывающей. Состояние ${}^3\Sigma_u$ — отталкивательное, потенциальная кривая не имеет минимума. Состояние ${}^3\Sigma_u$ не может возникнуть из основного ${}^1\Sigma_u$ при поглощении кванта света; ибо переходы с изменением мультиплетности *запрещены правилами отбора* так же, как и для атома (см. § 9). Оно может возникнуть из ${}^1\Sigma_g$ -состояния термическим путем, т. е. возбуждением при столкновении.

Отталкивательное состояние ${}^3\Sigma_u$, как и основное ${}^1\Sigma_g$, возникает из основного состояния двух атомов Н (см. рис. 34). Какое из молекулярных состояний реализуется чаще при встрече двух атомов? Согласно квантовой статистике вероятность состояний пропорциональна его мультиплетности. Состояние ${}^1\Sigma_g$ реализуется одним способом (спин равен нулю), а ${}^3\Sigma_u$ — тремя (проекция суммарного спина может принимать значения 1, 0 и -1). Поэтому при встрече двух атомов состояние отталкивания реализуется с вероятностью 75%. Иногда при изложении метода ВС отталкивательное состояние в системе H_2 двух электронов с параллельными спинами неправильно обобщается на все случаи и считается, что наличие двух электронов с параллельными спинами всегда ведет к отталкиванию двух атомов. Между тем у молекулы H_2 существуют и устойчивые возбужденные триплетные состояния с минимумом на потенциальной кривой.

Молекулярный ион H_2^- . Молекула H_2 в основном состоянии обладает отрицательным сродством к электрону: $\text{СЭ} = -3,58$ эВ. Присоединение третьего электрона возможно на σ^*1s -орбиталь с затратой энергии. При этом образуется молекулярный ион H_2^- . Появление электрона на разрыхляющей орбитали снижает энергию связи до $D_0(\text{H}_2^-) = 0,15$ эВ. Это подтверждает правило: электрон на разрыхляющей орбитали сильнее ослабляет связь, чем ее укрепляет электрон на связывающей МО. Электронная конфигурация иона в основном состоянии $\text{H}_2^-[(\sigma_g 1s)^2 \times (\sigma_u^* 1s)]$, терм ${}^2\Sigma_u$. Мультиплетность и нечетность терма обусловлены электроном на орбитали $\sigma_u^* 1s$, так как $\sigma_g 1s$ -орбиталь заполнена ($gg = g$; $gu = u$). Молекулярный ион H_2^- парамагнитен.

Молекулярный ион He_2^+ . Электронная конфигурация иона в основном состоянии $\text{He}_2^+[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)]$ та же, что у H_2 , и терм ${}^2\Sigma_u$ тот же. Но благодаря вдвое большему заряду ядер Не молекула He_2^+ устойчивее, чем H_2^- : $D_0(\text{He}_2^+) \approx 2,5$ эВ. Молекула He_2^+ возникает в разрядных трубках, наполненных гелием.

Молекула He_2 . В основном состоянии с конфигурацией $(\sigma_g 1s)^2 (g_u^* 1s)^2$ эта молекула существовать не может. Число разрыхляющих электронов здесь равно числу связывающих, и связь не образуется — связывающий электрон укрепляет связь меньше, чем ослабляет ее электрон на разрыхляющей МО. Однако молекула He_2 может существовать в возбужденном состоянии ${}^3\Sigma_u$. Определены ее параметры: $r_e(\text{He}_2^*) = 1,08 \cdot 10^{-10}$ м ($1,08 \text{ \AA}$), $\omega(\text{He}_2^*) = 1617 \text{ см}^{-1}$. Электронная конфигурация этого состояния $\text{He}_2^* [(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)(\sigma_g 2s)]$. Схему заполнения МО молекул H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2^+ и He_2 см. на рис. 38.

§ 31. Электронные конфигурации и свойства гомонуклеарных молекул, образованных атомами 2-го периода

Ценность метода МО ЛКАО может быть ярко продемонстрирована на примере двухатомных молекул, образованных одинаковыми атомами 2-го периода. Это наиболее простые молекулы, и здесь меньше всего осложняющих обстоятельств, в результате чего основные закономерности, связывающие свойства молекул со строением их электронных оболочек, выявляются наиболее отчетливо. Первое знакомство с двухатомными молекулами элементов 2-го периода приводит к впечатлению о неподающихся систематизации свойствах. Так, молекулы элементов начала и конца периода имеют небольшие энергии диссоциации (1,026 и 1,604 эВ для Li_2 и F_2), середины периода — очень высокие (6,17 и 9,759 эВ для C_2 и N_2), а молекула Be_2 в основном состоянии неустойчива (табл. 8). Все молекулы имеют четное число электронов, как H_2 , но диамагнитны не все, молекулы кислорода и бора парамагнитны.

По аналогии с ионами H_2^+ можно было ожидать, что ионы E_2^+ менее устойчивы, чем соответствующие молекулы E_2 . (Символ Э обозначает атом элемента.) Однако это справедливо для азота и несправедливо для фтора и кислорода.

Теория молекулярных орбиталей внесла в этот хаос свойств порядок так же, как периодическая система элементов, основанная на электронных конфигурациях атомов, привела в порядок огромное число, казалось бы, противоречивых данных о свойствах химических элементов. На рис. 41—43 представлены электронные конфигурации гомонуклеарных молекул 2-го периода. Рассмотрим отдельные молекулы (табл. 9).

Молекула Li_2 . Подробная запись конфигурации в генетической форме: $\text{Li}_2[(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma^2 2s)^2]^*$. Первые четыре электрона из шести находятся на внутренних $\sigma 1s$ -орбиталях, образованных из АО К-слоя (1s-орбиталей атомов лития). Их размещение подобно размещению в молекуле He_2 (см. рис. 38), когда равное число электронов на $\sigma 1s$ - и $\sigma^* 1s$ -МО приводит к отсутствию связи. Можно считать и здесь, что эти МО не вносят вклада в энергию связи молекулы, и электроны, «прописанные» на этих орбиталях, сохраняют в молекуле характер атомных К-электронов, принадлежа попарно соответствующим ядрам (К-остов). Этому отвечает запись конфигурации как $\text{Li}_2[\text{KK}(\sigma 2s)^2]$, из которой видно, что связь обусловлена парой электронов, находящихся на связывающей $\sigma 2s$ -орбитали. Точный квантовомеханический расчет действительно показывает, что $\sigma 1s$ - и $\sigma^* 1s$ -орбитали имеют вид, близкий к виду двух атомных орбиталей, каждая из которых сосредоточена в основном вокруг одного из двух ядер** (рис. 44). Молекула Li_2 диамагнитна (спины электронов спарены).

* Под генетической формой записи мы понимаем указание в записи на происхождение молекулярной орбитали из атомных орбиталей разъединенных атомов.

** Достаточно наглядно показывает и приближенное рассмотрение: электронная плотность на $\sigma 1s$ -орбитали равна $2e|\psi_{\sigma 1s}|^2 = 2e[\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2)]^2$, а на $\sigma^* 1s$ -орбитали — $2e[\frac{1}{\sqrt{2}} \times (\chi_1 - \chi_2)]^2$. Суммарная плотность $2e\{|\psi_{\sigma 1s}|^2 + |\psi_{\sigma^* 1s}|^2\} = 2e[\chi_1]^2 + 2e[\chi_2]^2$. Последняя есть сумма плотностей зарядов двух пар электронов в разделенных атомах.

В традиционном представлении химиков ординарная ковалентная связь, обозначаемая валентным штрихом, образуется парой электронов. В методе МО связь сопоставляется с избыточной парой «связывающих» электронов, как в молекуле Li_2 . С этой точки зрения связь в Li_2 ординарная, как и в H_2 . Энергия диссоциации $D_0(Li_2) = 1,026$ эВ намного меньше энергии диссоциации молекулы H_2 , а междядерное расстояние весьма велико: $2,672 \cdot 10^{-10}$ м. Это объясняется наличием в Li_2 остова К-электронов, экранирующего небольшой суммарный заряд ядер от электронов на $\sigma 2s$ -МО, взаимным отталкиванием электронов остова и их отталкиванием от электронов связывающей $\sigma 2s$ -МО. Последнее отталкивательное действие весьма существенно.

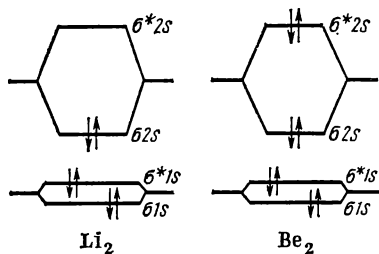


Рис. 41. Схема заполнения МО молекул Li_2 и Be_2

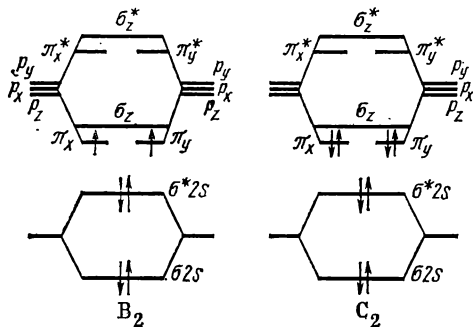


Рис. 42. Схема заполнения МО молекул B_2 и C_2 (орбитали $\sigma 1s$ и $\sigma^* 1s$ опущены)

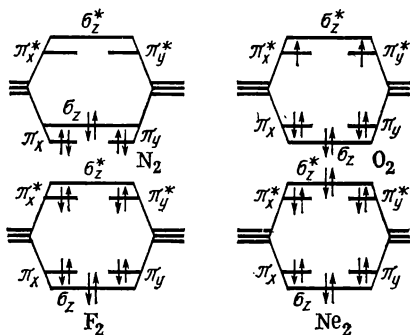


Рис. 43. Схемы заполнения МО молекул N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 (орбитали $\sigma 1s$, $\sigma^* 1s$, $\sigma 2s$ и $\sigma^* 2s$ опущены)

Молекула Be_2 [$KK(\sigma 2s)(\sigma^* 2s)^2$]. Здесь, как и в молекуле He_2 , одинаковое число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Связь не должна образоваться. Действительно стабильная молекула Be_2 не наблюдалась*.

Молекула B_2 . [$\pi 2p_x = \pi 2p_y$]². В молекуле B_2 на 2 электрона больше, чем в гипотетической молекуле Be_2 , и ими начинается заполнение π -орбиталей. Так как π -орбитали дважды вырождены (π_x - и π_y -орбитали имеют равную энергию), то, согласно правилу Гунда, электроны располагаются по одному на π_x - и π_y -орбиталях так, что спин в системе приобретает максимальное значение ($S=1$). Наивысшее значение спина для вырожденных орбиталей указывает на наиболее стабильный терм. В молекуле B_2 таким образом оказывается два неспаренных электрона,

* Все другие молекулы Δ_2 второй группы по той же причине образуются, в основном, за счет сил Ван-дер-Ваальса и чрезвычайно малоустойчивы (D_0 в пределах 0,05—0,2 эВ).

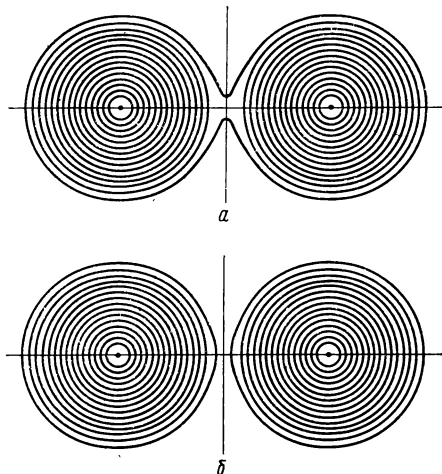


Рис. 44. Контурная диаграмма распределения электронной плотности σ^*1s (а) и σ^*1s (б) в молекуле Li_2

она служит примером б и р а д и к а л а. Избыток в два связывающих электрона позволяет рассматривать связь в B_2 как ординарную, чему вполне отвечают энергия диссоциации $D_0(B_2) = 2,9$ эВ и межъядерное расстояние $1,590 \cdot 10^{-10}$ м (1,590 Å).

Молекула C_2 . $[Be_2]$ ($\pi 2p_x = \pi 2p_y$)⁴. Связывающие π -орбитали заполнены до предела. Молекула диамагнитна. Избыток в две пары связывающих электронов отвечает понятию двойной связи, что должно вести к ее упрочнению по сравнению со связью в молекуле B_2 . Двойную связь с C_2 характеризуют высокая энергия диссоциации $D_0(C_2) = 6,17$ эВ и короткое межъядерное расстояние $r_e(C_2) = 1,2431 \cdot 10^{-10}$ м (1,2431 Å).

Т а б л и ц а 8. Энергии диссоциации* двухатомных молекул главных групп периодической системы

	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H_2 432,069 4,478							He_2 O
2	Li_2 99,01 1,026	Be_2 —	B_2 290 2,80	C_2 595,0 6,17	N_2 941,61 9,759	O_2 493,60 5,116	F_2 154,8 1,604	Ne_2 0,218 0,02
3	Na_2 71,1 0,74	Mg_2 4,834 0,050	Al_2 165 1,71	Si_2 310 3,2	P_2 485,58 5,033	S_2 422,6 4,380	Cl_2 239,22 2,479	Ar_2 1,0 0,010
4	K_2 53,6 0,555	Ca_2 12,4 0,129	Ga_2 134 1,4	Ge_2 272 2,8	As_2 381 3,9	Se_2 305,2 3,163	Br_2 190,10 1,970	Kr_2 ($< 8,4$) ($< 0,087$)
5	Rb_2 41,8 0,434	Sr_2 9,6 0,10	In_2 100 1,04	Sn_2 222 2,3	Sb_2 295 3,06	Te_2 259,4 2,69	I_2 148,82 1,542	Xe_2 2,59 0,027
6	Cs_2 38,0 0,394	Ba_2 9,0 0,93	Tl_2 64,9 0,67	Pb_2 96 1,0	Bi_2 197 2,04	Po_2 182,0 1,89	At_2 117 1,2	Rn_2 0

* Верхняя цифра выражена в кДж/моль, нижняя — в эВ.

Т а б л и ц а 9. Электронные конфигурации и молекулярные характеристики двухатомных молекул, образованных элементами 1-го и 2-го периодов

Молекула	Число электронов	Электронная конфигурация	Число электронов на связывающих орбиталях	Число электронов на разрыхляющих орбиталях	Избыток связывающих электронов	$\frac{n}{2}$	D_0 , эВ	r_e , А	Терм	Магнитные свойства	Примечание
H_2^+	1	$\sigma 1s$	1	0	1	$\frac{1}{2}$	2,65	1,06	$^2 \Sigma_g$	Парам.	—
H_2	2	$(\sigma 1s)^2$	2	0	2	1	4,478	0,74	$^1 \Sigma_g$	Дiam.	Полное заполнение орбиталей — синглетный терм
H_2	2	$(\sigma 1s)(\sigma^* 1s)$	1	1	0	0	—	—	$^3 \Sigma_u$	—	Отталкивательное состояние
He_2	4	$(\sigma 1s)(\sigma^* 1s)^2$	2	2	0	0	—	—	—	—	Молекула не образуется
He_2^+	3	$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)$	2	1	1	$\frac{1}{2}$	2,385	1,080	$^2 \Sigma_u$	—	»
Li_2	6	$(K)(K)(\sigma 2s)^2$	2	0	2	1	1,026	2,672	—	Дiam.	Ординарная связь слабая; отталкивание электронов остова
Be_2	8	$(K)(K)(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$	2	2	0	0	—	—	—	—	Связь не образуется
B_2	10	$[Be_2](\pi 2p_x)^1(\pi 2p_y)^1$	2*	0	2	1	2,9	1,590	$^3 \Sigma_g$	Парам.	Ординарная связь
C_2	12	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2$	4	0	4	2	6,17	1,2431	$^1 \Sigma_g$	Дiam.	Двойная связь
N_2	14	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^2$	6	0	6	3	9,759	1,097632	$^1 \Sigma_g$	Дiam.	Тройная связь
N_2^+	13	$[Be_2](\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^1$	5	0	5	$2 \frac{1}{2}$	8,734	1,116	—	Дiam.	»
O_2	16	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^4(\pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x)^1 = (\pi^* 2p_y)^1$	6	2	4	$\frac{2}{2}$	5,116	1,20735	$^3 \Sigma_g$	Парам.	Двойная связь
O_2^+	15	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^4(\pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x)^1 = (\pi^* 2p_y)^1$	6	1	5	$2 \frac{1}{2}$	6,662	1,1161	$^2 \Pi_g$	»	»
F_2	18	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^4(\pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x)^1 = (\pi^* 2p_y)^1$	6	4	2	1	1,604	1,41647	$^1 \Sigma_g$	Дiam.	Ординарная связь
Fe_2^+	17	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^4(\pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x)^1 = (\pi^* 2p_y)^1$	6	3	3	$1 \frac{1}{2}$	3,31	1,326	—	—	»
Ne_2	20	$[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x)^4(\pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x)^2 = (\pi^* 2p_y)^2$	6	6	0	0	—	—	—	—	Молекула не образуется

* Здесь и ниже учитываются электроны над полностью заполненными $\sigma^* 2s$ -орбиталями.

Молекула N_2 . $[Be_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^2$. Все 14 электронов молекулы азота спарены, и молекула N_2 диамагнитна, что подтверждает эксперимент; избыток в шесть связывающих электронов соответствует представлению о тройной связи. Молекула N_2 поэтому наиболее стабильна из всех гомонуклеарных двухатомных молекул: $D_0(N_2) = 9,759$ эВ, $r_e(N_2) = 1,097632$ Å. Тройная связь в N_2 образована тремя парами электронов, занимающими МО разной симметрии; σ -типа (одна пара) и π -типа (две пары). Ее можно условно рассматривать как наложение неравноценных одной σ - и двух π -связей и обозначить символом $\sigma^2\pi^4$. Суммарное электронное облако связи имеет цилиндрическую симметрию относительно межъядерной оси. Высокая стабильность молекулы азота обусловлена не только тройной связью, но и тем, что от высшей заполненной до низшей свободной орбитали расстояние велико, и возбуждение молекулы, ослабляющее связь, требует затраты весьма большой энергии*.

Молекулярный ион N_2^+ . $[Be_2](\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\sigma 2p_z)^1$. Удаление одного электрона с σ_z -орбитали молекулы N_2 приводит к образованию молекулы N_2^+ (ион-радикала). Уменьшение числа связывающих электронов снижает прочность химической связи по сравнению с молекулой азота: $D_0(N_2^+) = 8,734$ эВ и $r_e(N_2^+) = 1,116$ Å.

При переходе к молекулам с более высоким зарядом ядер изменяется взаимное расположение энергетических уровней $\pi 2p_x = \pi 2p_y$ и $\sigma 2p_z$.

Молекула O_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^2$. Последние два из шестнадцати электронов размещаются по одному на каждой из вырожденных разрыхляющих $\pi^* 2p_x$ - и $\pi^* 2p_y$ -орбиталей согласно правилу Гунда. Молекула O_2 — бирадикал. Наличие двух неспаренных электронов в молекуле обуславливает ее парамагнетизм — факт, которому только теория молекулярных орбиталей смогла дать объяснение. До этой теории считали все электроны в молекуле O_2 спаренными. В молекуле O_2 избыток связывающих электронов составляет всего две пары, двойная связь должна быть менее прочной, чем тройная в молекуле N_2 . Энергия диссоциации молекулы кислорода $D_0(O_2) = 5,116$ эВ и межъядерное расстояние $r_e(O_2) = 1,20735 \cdot 10^{-10}$ м (1,20735 Å) отвечают представлениям о двойной связи. Параметры молекулы O_2 (r_e и D_0) очень близки к параметрам также двоесвязной C_2 . Двойную связь в O_2 можно рассматривать как две связи σ и π , отличающиеся по симметрии орбиталей и поэтому неравноценные. Ее можно обозначить как $\sigma^2\pi^2$.

Молекулярный ион O_2^+ . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^1$. Ион-радикал O_2^+ образуется при удалении одного электрона из молекулы O_2 , причем число электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается. Вот почему ион прочнее молекулы O_2 : $D_0(O_2^+) = 6,662$ эВ, $r_e(O_2^+) = 1,1161 \cdot 10^{-10}$ м (1,1161 Å).

Формально кратность связи здесь может рассматриваться как $2\frac{1}{2}$, так как избыток связывающих электронов равен пяти.

Молекулярный ион O_2^- . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$. Отри-

* Тем не менее в последние годы открыты и исследованы комплексные соединения молекулярного азота, см. § 48.

пательный ион-радикал O_2^- образуется присоединением к молекуле O_2 электрона*. Последний поступает на высшую неполностью занятую разрыхляющую π^* -орбиталь, в результате чего ион оказывается менее стабильным, чем молекула O_2 , энергия диссоциации понижается до $D_0(O_2^-) = 4,08$ эВ, а расстояние возрастает до $r_e(O_2^-) = 1,341 \cdot 10^{-10}$ м (1,341 Å). Формально кратность связи равна $3/2$.

Молекулярный ион O_2^{2-} . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$. Здесь избыток связывающих электронов упал до одной пары, ординарная σ -связь характеризуется еще более низкой энергией диссоциации и возросшим межъядерным расстоянием $r_e(O_2^{2-}) = 1,49$ Å.

Молекула F_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4$. Избыток связывающих электронов составляет всего одну пару, и представление об ординарной связи согласуется с невысокой энергией диссоциации $D_0(F_2) = 1,604$ эВ и $r_e(F_2) = 1,41647 \cdot 10^{-10}$ м (1,41647 Å). Отсутствие неспаренных электронов обуславливает диамагнетизм молекулы F_2^{**} .

Молекулярный ион F_2^+ . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^3$. Удаление одного электрона с разрыхляющей π^* -МО молекулы F_2 стабилизирует электронную структуру. Формально полуторная связь в ионе F_2^+ характеризуется более высокой, чем во F_2 , энергией диссоциации и более коротким межъядерным расстоянием: $D_0(F_2^+) = 3,31$ эВ и $r_e(F_2^+) = 1,326 \cdot 10^{-10}$ м (1,326 Å).

Система Ne_2 . $[Be_2](\sigma 2p_z)^2(\pi 2p_x = \pi 2p_y)^4(\pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y)^4(\sigma^* 2p_z)^2$. Два атома Ne в основном состоянии не могут образовать молекулу Ne_2 , поскольку число связывающих и разрыхляющих электронов в такой молекуле было бы одинаково. Нет никаких экспериментальных указаний на существование молекулы Ne_2 в обычных условиях***.

В табл. 9 сопоставлены электронные конфигурации и некоторые свойства химической связи в рассмотренных молекулах.

Теперь можно подвести итоги. Немонотонное изменение прочности связи в ряду двухатомных молекул $Li_2 \rightarrow F_2$ не является хаотическим, а закономерно связано с электронной структурой молекул. Энергии диссоциации и межъядерные расстояния изменяются в той же последовательности, что и избыток связывающих электронов в системе (рис. 45). Понятие об ординарной, двойной и тройной связи, сложившееся в химии, отражает существование избытка в одну, две и три пары связывающих электронов. Такова σ^2 -связь во F_2 , $\sigma^2\pi^2$ — в O_2 и $\sigma^2\pi^4$ — в N_2 . Вместе с тем могут существовать связи, не укладываемые в понятие целочисленных, такие, как в H_2^+ , F_2^+ , O_2^- и др., обусловленные наличием нечетного числа избыточных связывающих электронов. Парамагнетизм молекул кислорода и бора полностью объясняется теорией МО на основе правила Гунда.

Выполненный анализ показывает, насколько хорошим приближе-

* СЭ (O_2) = 0,44 эВ.

** Энергия диссоциации $D_0(F_2)$ значительно ниже энергии диссоциации молекулы Cl_2 . Существуют различные объяснения этому неожиданному факту. Наиболее разумное из них состоит в том, что в молекуле F_2 взаимное отталкивание электрона на π -орбиталях весьма велико, как и у p -электронов исходных атомов фтора [8].

*** Атомы благородных газов могут образовывать ван-дер-ваальсовы молекулы $Э_2$ с энергиями диссоциации $D_0(Э_2)$ от $0,95 \cdot 10^{-3}$ (He₂) до 0,024 эВ (Xe₂) [45].

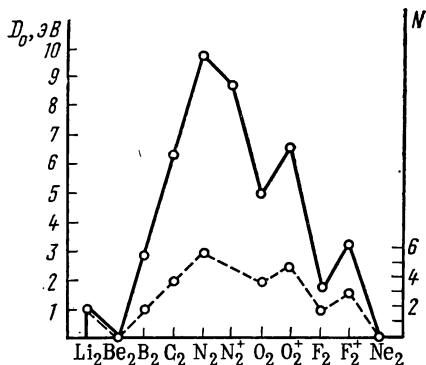


Рис. 45. Сопоставление энергии диссоциации D_0 (—) и избытка связывающих электронов N (---) в молекулах второго периода

что набор внешних МО двухатомных молекул в каждой группе аналогичен, так же как аналогичен набор внешних атомных орбиталей атомов, образующих эти молекулы. В каждой главной группе периодической системы энергии диссоциации молекул монотонно убывают сверху вниз, что связано с участием в образовании МО все более высоких АО, например $3s$ и $3p$ в 3-м периоде, $4s$ и $4p$ в 4-м и т. д., т. е. с возрастанием экранирования зарядов ядер электронами молекулярных остовов. Единственное нарушение этого порядка наблюдается в последовательности $F_2 \rightarrow Cl_2$.

Для элементов побочных групп (переходные металлы) картина несколько усложняется. Рассмотрим первый ряд переходных металлов:

Металл	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Энергия диссоциации:									
кДж	159	126	238	151	42	126	167	230	197
эВ	1,65	1,30	2,47	1,56	0,43	1,30	1,73	2,39	2,07

Энергия диссоциации молекулы E_2 достигает максимума у V_2 и спадает до минимума у Mn_2 , затем снова возрастает. Это можно объяснить тем, что внешний электронный слой всех соответствующих атомов (кроме Cr) — это закрытая $4s^2$ оболочка. Как видно было на примере Be , она не может привести к образованию связи между одинаковыми атомами. Если атом возбудить до ближайшего состояния с открытой оболочкой, он сможет вступить в соединение с другим таким же атомом. Выделяющаяся при этом энергия связи будет компенсировать энергию, затраченную на возбуждение атомов. Чем выше была энергия возбуждения, тем ниже будет энергия диссоциации образовавшейся молекулы. Например,

* Вместе с тем следует не забывать об упрощенности излагаемого здесь приближения метода МО ЛКАО. Имеется ряд опытных данных, необъяснимых в его рамках без учета таких факторов, как отталкивание между электронами. Например, при отрыве электрона с единственной связывающей орбитали молекулы Li_2 возникает ион Li_2^+ , более прочный, чем молекула: $D_0(Li_2^+) = 1,63$ эВ. В этом случае сильно уменьшается отталкивание между электронным зарядом 2σ -орбитали (он стал вдвое меньше) и зарядом остова молекулы. Это стабилизирует систему, несмотря на потерю одного связывающего электрона. Аналогично $D_0(Na_2^+) = 0,976$ эВ $>$ $D_0(Na_2) = 0,74$ эВ. Точный квантовомеханический расчет, энергии молекулы Li_2 и иона Li_2^+ показывает в согласии с опытом, что ион Li_2^+ физически более стабилен, чем молекула Li_2 .

нием к реальности служит описание электронной структуры молекул в методе МО ЛКАО, и это вселяет уверенность в возможности использования его и для более сложных молекул, содержащих и большее число электронов, и большее число ядер*.

Что касается двухатомных молекул, то обратимся к табл. 8, где приведены энергии диссоциации гомонуклеарных двухатомных молекул главных групп периодической системы. Изменение энергий диссоциации в каждом периоде соответствует наблюдаемому во втором периоде. Это следствие того,

для атома V энергия перехода из основного состояния $[Ar]d^3s^2$ в первое возбужденное $[Ar]d^4s^1$ равна всего 0,26 эВ, а для марганца переход $[Ar]d^5s^2 \rightarrow [Ar]d^6s^1$ требует уже 2,103 эВ, в результате чего молекула V_2 намного стабильнее, чем Mn_2 [$D_0(V_2) = 2,472$ эВ, $D_0(Mn_2) = 0,434$ эВ]. Аналогично этому объяснимо, почему в отличие от главных групп энергия диссоциации \mathcal{E}_2 в подгруппе Sc, Y, La растет от $D_0(Sc_2) = 1,648$ эВ до $D_0(La_2) = 2,515$ эВ; энергия возбуждения $ds^2 \rightarrow d^2s$ падает от 1,43 до 0,33 эВ. Это наглядное, но не вполне строгое объяснение в рамках метода валентных связей.

§ 32. Гибридизация орбиталей

При рассмотрении гомонуклеарных двухатомных молекул 2-го периода отмечалось, что порядок заполнения МО у молекул N_2 и O_2 различен: в первом случае орбиталь $\sigma 2p$ заполняется после того, как заняты $\pi 2p$ -орбитали, а во втором — наоборот. Этот факт связан с взаимодействием орбиталей. В атоме водорода энергия АО определяется только величиной главного квантового числа. Поэтому энергия атомных орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ в атоме водорода одинакова. Проследим за образованием в молекуле H_2 молекулярных орбиталей из АО второго квантового уровня. МО должна быть образована линейной комбинацией АО одной и той же энергии и одинаковой симметрии относительно оси молекулы — оси z . В атоме водорода все АО второго уровня имеют одну и ту же энергию, но одинаковую симметрию относительно оси z имеют только $2p_z$ - и $2s$ -орбитали (см. рис. 33). АО p_x и p_y ориентированы соответственно вокруг осей x и y . Поэтому можно ожидать следующие ЛКАО второго квантового слоя атомов водорода А и В:

$$\begin{aligned} 2p_x(A) \text{ и } 2p_x(B) &\rightarrow \pi 2p_x \text{ и } \pi^* 2p_x \\ 2p_y(A) \text{ и } 2p_y(B) &\rightarrow \pi 2p_y \text{ и } \pi^* 2p_y. \end{aligned}$$

Образующиеся π -орбитали дважды вырождены, энергии $\pi 2p_x$ - и $\pi 2p_y$ -орбиталей равны. Аналогично равны между собой энергии $\pi^* 2p_x$ - и $\pi^* 2p_y$ -орбиталей. Четыре АО одинаковой симметрии относительно межъядерной оси $2s_A$ и $2p_{zA}$ атома А и $2s_B$ и $2p_{zB}$ атома В комбинируют, образуя четыре молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \chi_{2s_A} + \chi_{2p_{zA}} + \chi_{2s_B} + \chi_{2p_{zB}}, \\ \psi_2 &= \chi_{2s_A} + \chi_{2p_{zA}} - \chi_{2s_B} - \chi_{2p_{zB}}, \\ \psi_3 &= \chi_{2s_A} - \chi_{2p_{zA}} + \chi_{2s_B} - \chi_{2p_{zB}}, \\ \psi_4 &= \chi_{2s_A} - \chi_{2p_{zA}} - \chi_{2s_B} + \chi_{2p_{zB}}. \end{aligned}$$

Для простоты коэффициенты перед атомными функциями χ и индекс z в символах p -орбиталей опущены.

Все четыре МО принадлежат к типу σ -орбиталей, ось молекулы является осью симметрии. Из них две — ψ_1 и ψ_3 — связывающие и две — ψ_2 и ψ_4 — разрыхляющие (последние две меняют знак посередине между ядрами и по этому признаку относятся к разрыхляющим орбиталям; электронная плотность посередине между ядрами у них равна нулю). Эти орбитали уже нельзя называть $\sigma 2s$ или $\sigma 2p$, так как в ЛКАО участвуют и s -, и p -орбитали. Название $\sigma 2s$ и $\sigma 2p$ сохраним лишь условно. Правильнее было бы обозначать ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 просто по порядку возрастания их энергии. Как видно, при образовании МО σ -типа второго квантового слоя произошло смешение в одной МО атомных орбиталей

разных типов одного атома, именно s и p . Такое смешение называется *гибридизацией*.

До сих пор МО строились простейшим способом из двух АО по методу ЛКАО. Концепция гибридизации позволяет сохранить представление о молекулярной орбитали как линейной комбинации двух АО и в рассмотренном случае, когда в комбинации участвуют четыре орбитали. Перепишем волновую функцию, например ψ_1 -орбиталь

$$\psi_1 = \chi_{2s_A} + \chi_{2p_A} + \chi_{2s_B} + \chi_{2p_B}$$

в виде

$$\psi_1 = (\chi_{2s_A} + \chi_{2p_A}) + (\chi_{2s_B} + \chi_{2p_B})$$

В скобках стоят АО одного и того же атома (А или В соответственно). Назовем сумму (или разность) $\chi_{2s_i} \pm \chi_{2p_i}$ гибридной атомной орбиталью и обозначим ее $q_{\pm i}$. Тогда

Аналогично

$$\chi_{2s_A} + \chi_{2p_A} \rightarrow q_{+A}, \quad \chi_{2s_A} - \chi_{2p_A} \rightarrow q_{-A}$$

$$\chi_{2s_B} + \chi_{2p_B} \rightarrow q_{+B}, \quad \chi_{2s_B} - \chi_{2p_B} \rightarrow q_{-B}$$

Таким образом, в отличие от s - и p -орбиталей, описывающих реальные электронные состояния в свободном атоме, гибридная q -орбиталь — удобный математический прием, чтобы изобразить молекулярную орбиталь в виде линейной комбинации двух функций, по одной от каждого атома. Для наглядности можно представить себе две q -орбитали как s - и p -орбитали, измененные в поле другого атома и приобретающие новый, одинаковый вид. Форма граничного облака такой q -орбитали может быть определена расчетом (рис. 46) [к-33]. Гибридная функция

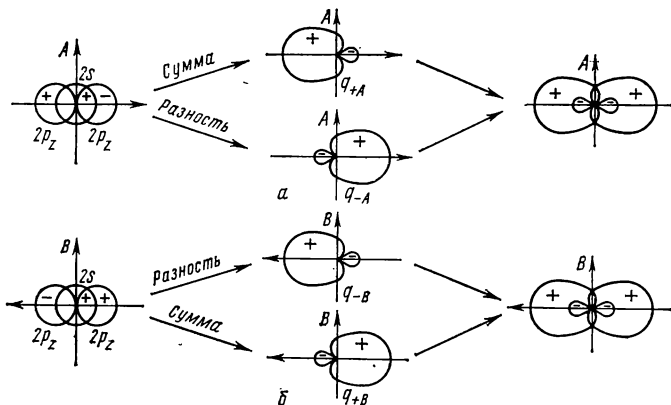


Рис. 46. Образование двух sp -гибридных орбиталей:
 а — гибридная орбиталь на атоме А; б — гибридная орбиталь на атоме В

состоит из двух неравных долей. Наличие у гибридной функции одной очень широкой доли, простирающейся далеко от ядра, обеспечивает хорошее перекрытие таких функций при образовании молекулярных орбиталей.

Рассмотренные здесь q_+ - и q_- -орбитали, составленные из одной s - и одной p -орбитали, называют sp -гибридами, а гибридизацию такого типа — sp -гибридизацией. При sp -гибридизации q_+ - и q_- -орбитали располагаются вдоль оси (см. рис. 46), поэтому такая гибридизация и называется диагональной. Положительная доля q_+ -функций направлена от центра молекулы, положительная доля q_- -функций — к центру. При помощи гибридных орбиталей рассмотренные четыре МО могут быть записаны как попарная линейная комбинация четырех гибридных орбиталей (рис. 47) [к-33]:

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= q_{+A} + q_{+B} & \Psi_2 &= q_{+A} - q_{+B} \\ \Psi_3 &= q_{-A} + q_{-B} & \Psi_4 &= q_{-A} - q_{-B} \end{aligned}$$

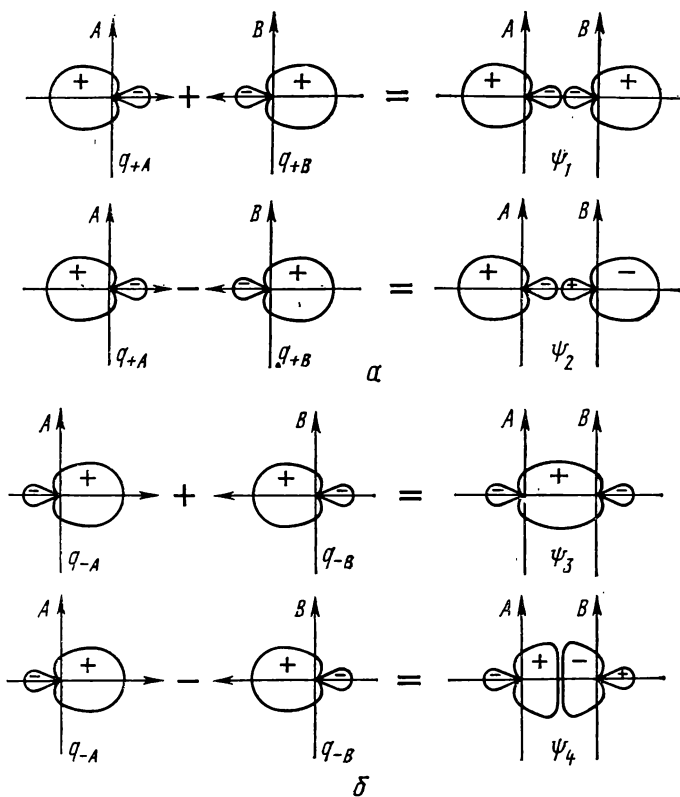


Рис. 47. МО второго квантового слоя как линейная комбинация гибридных орбиталей атомов А и В:
 а — МО, образованные по ЛКАО из гибридных q_{+A} - и q_{+B} -орбиталей; перекрытие ничтожно; б — МО, образованные по ЛКАО из гибридных q_{-A} - и q_{-B} -орбиталей; перекрытие значительно

Как видно из рис. 47, гибридные орбитали q_{+A} и q_{+B} повернуты большими долями в разные стороны, их перекрытие крайне незначительно. В результате этого образованные ими молекулярные орбитали Ψ_1 и Ψ_2 по энергии мало отличаются от атомных $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей. Напротив,

ориентация q_{-A} и q_{-B} гибридных орбиталей обеспечивает сильное перекрытие образующихся из них ψ_3 (связывающая) и ψ_4 (разрыхляющая) молекулярных орбиталей. Эти МО сильно отличаются по энергии от атомных $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей, ψ_3 становится самой низкой, а ψ_4 — самой высокой из четырех σ -орбиталей. Поэтому по энергии МО должны бы располагаться в ряд:

$$\psi_3(\sigma_g) < \psi_1(\sigma_g) < \psi_2(\sigma_u^*) < \bar{\psi}_4(\sigma_u^*).$$

Однако более строгое рассмотрение данного случая, когда одни и те же АО участвуют в образовании ψ_3 - и ψ_1 -МО (или ψ_2 - и ψ_4 -МО), требует учета так называемого эффекта взаимодействия конфигураций. В квантовой механике доказывается, что если имеется два квантовых уровня, близких по энергии и одинаковых по симметрии (здесь ψ_3 и ψ_1 — оба σ_g и ψ_2 и ψ_4 — оба σ_u^*), то между ними возникает взаимодействие; более низкий становится еще ниже, более высокий — еще выше*. Вследствие этого взаимное расположение МО становится следующим:

$$\psi_3(\sigma_g) < \psi_2(\sigma_u^*) < \psi_1(\sigma_g) < \psi_4(\sigma_u^*).$$

Эти МО можно обозначить 3σ , 4σ , 5σ и 6σ (1σ и σ^*1s обозначены здесь как 1σ и 2σ МО). Благодаря эффекту взаимодействия конфигураций 5σ -МО поднимается так высоко, что становится выше, чем $\pi_x = \pi_y$ -орбиталь (рис. 48). Поэтому для молекулы водорода последовательность МО имеет вид

$$1\sigma_g < 2\sigma_u^* < 3\sigma_g < 4\sigma_u^* < 1\pi_x = 1\pi_y < 5\sigma_g < 2\pi_x^* = 2\pi_y^* < 6\sigma_u^*$$

или в условном обозначении:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \sigma 2p_z < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

Эта последовательность сохраняется для двухатомных гомонуклеарных молекул до молекулы N_2 включительно. В молекуле N_2 гибридизация происходит между s - и p -орбиталями равной энергии. У многоэлектронных атомов энергия $2p_z$ -орбиталей выше, чем $2s$ -орбиталей, и различие в энергии растет по мере роста заряда ядра. До азота включительно это различие невелико и взаимодействие конфигураций еще возможно, после азота различие в энергии s - и p -состояний так значительно, что взаимодействия конфигураций не происходит, и наблюдается «нормальная» последовательность молекулярных орбиталей второго квантового слоя:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z.$$

* Если две МО орбитали близки по энергии и симметрии, то они могут перекрываться, а это приведет к тому, что между электронами на этих орбиталях возникнет сильное отталкивание, так как они окажутся в одной области пространства, вследствие чего эти орбитали «избегают» друг друга, более низкая опускается, более высокая поднимается выше. Этот эффект и составляет существо «взаимодействия конфигураций». Здесь он возникает, так как МО ψ_3 и ψ_1 (или ψ_2 и ψ_4) образованы из АО, близких по энергии, и сами будут близки по энергии, симметрия же их одна и та же относительно межъядерной оси.

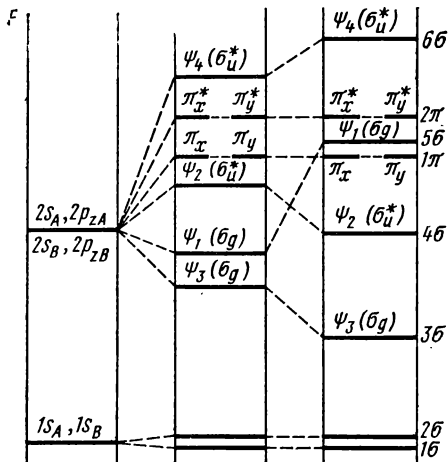


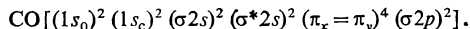
Рис. 48. Последовательность расположения молекулярных орбиталей в гомонуклеарной молекуле

Разность энергий $2s$ - и $2p$ -состояний в атомах первых элементов периодической системы приведена ниже.

Атом Энергия перехода $2s^k 2p^l \rightarrow 2s^{k-1} 2p^{l+1}$, кДж/моль	H	Li	Be	B	C	N	O	F
	0	178,28	262,93	344,59	403,56	1054,03	1510,48	2016,48

§ 33. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы

Гетеронуклеарными называют молекулы, содержащие ядра атомов разных элементов, например CO, NO, HF, LiF и др. Для гетеронуклеарных двухатомных молекул с ядрами, близкими по величине заряда, приближенное представление об их электронной структуре можно получить, используя систему молекулярных орбиталей изоэлектронных молекул*. Например, молекулы CO и N_2 изоэлектронны. Размещая 14 электронов молекулы CO на MO, соответствующих четырнадцати-электронной молекуле N_2 , получим конфигурацию



Отсюда следует, что в молекуле CO существует тройная связь. Такое представление отвечает очень высокой энергии диссоциации $D_0(CO) = 11,11$ эВ (это максимальное значение энергии диссоциации, наблюдаемое у двухатомных молекул) и весьма малому межъядерному расстоянию $r_e(CO) = 1,12823$ Å. Обе эти молекулярные константы близки к константам для N_2 .

* Изоэлектронные молекулы — молекулы, имеющие равное число электронов; от греч. isos — равный, одинаковый, подобный.

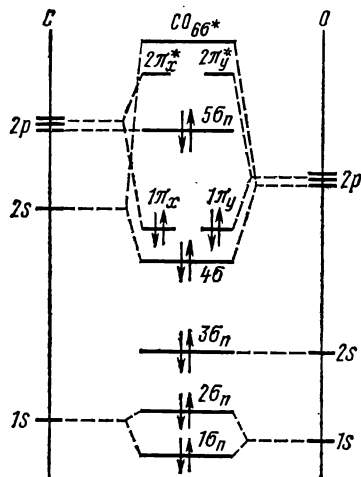
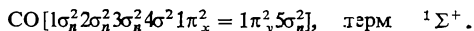


Рис. 49. Схема образования МО молекулы CO

О $[1s^2 2s^2 2p^4]$. Ядра С и О имеют неодинаковые заряды (6 и 8). Эффективные заряды, по Слейтеру, также неодинаковы: $Z^*(C) = 3,25$ и $Z^*(O) = 4,55$. Поэтому соответствующие квантовые уровни атома кислорода лежат ниже, чем в атоме углерода (рис. 49)*. Поскольку в гетеронуклеарных молекулах в одной МО участвуют атомные функции разных состояний, например $2s$ углерода и $2p$ кислорода, прежняя генетическая система записи конфигурации невозможна и орбитали просто нумеруются по порядку. Так, запись конфигурации CO обычно принимает вид



Как видно из рис. 49, орбитали К-слоя $1\sigma_g$ и $2\sigma_g$ имеют ту же энергию, что в атоме, так же как и низколежащая орбиталь $3\sigma_g$. Индекс « n » указывает на несвязывающий характер орбиталей. Далее следуют связывающие орбитали $4\sigma_g$, $1\pi_x = 1\pi_y$, и несвязывающая орбиталь $5\sigma_g$, напоминающая $2p_z$ -орбиталь атома углерода. Перечисленные семь орбиталей заполнены 14 электронами молекулы CO. Разрыхляющие орбитали $2\pi_x^* = 2\pi_y^*$ и $6\sigma_g^*$ свободны.

И при таком рассмотрении связь оказывается тройной за счет $4\sigma_g^2 1\pi_x^4$ электронов. Но в отличие от молекулы N_2 верхняя занятая $5\sigma_g^2$ -орбиталь — несвязывающая. Электронная пара на такой орбитали называется *неподеленной* или *уединенной* парой на углероде, что подчеркивает ее атомный характер. В отличие от неподеленной пары на кислороде (несвязывающая $3\sigma_g$ -орбиталь), лежащей очень низко и поэтому неакционноспособной, неподеленная пара $5\sigma_g^2$ на углероде играет большую роль в химии CO. Она находится на орбитали, вытянутой в сторону,

В последние годы открыты и изучены комплексы соединений тяжелых переходных металлов с молекулярным азотом N_2 , которые близки по строению к комплексам с оксидом углерода. Однако аналогия в электронной структуре изоэлектронных молекул далеко не полная и не может объяснить различия в свойствах химически неактивной молекулы N_2 и молекулы CO, активно связываемой гемоглобином, легко образующей газообразные карбонилы металлов, активного восстановителя металлов из руд. Указанные особенности становятся понятными при детальном анализе всех орбиталей молекул.

Рассмотрим электронное строение молекулы CO. Электронные конфигурации атомов: C $[1s^2 2s^2 2p^2]$ и

* Это различие сказывается на потенциалах ионизации атомов: $\text{ПИ}(C) = 11,09$ эВ, $\text{ПИ}(O) = 12,077$ эВ, причем в обоих случаях отрывается электрон с $2p$ -орбитали.

противоположную атому кислорода и самой высокой по энергии. Благодаря этому СО является хорошим донором электронов. Незанятые орбитали молекулы СО, именно $2\pi_x^* = 2\pi_y^*$, — разрыхляющие, играют важную роль при образовании карбонил переходных металлов. Более подробно об электронной структуре СО см. § 38.

Примером гетеронуклеарных двухатомных молекул с ядрами, сильно отличающимися по величине эффективного заряда, могут служить молекулы гидридов. Рассмотрим молекулу HF. Электронные конфигурации атомов: H $[1s]$, F $[1s^2 2s^2 2p^5]$. Потенциалы ионизации ПИ (H) = 13,599 эВ и ПИ (F) = 17,423 эВ близки, вследствие чего молекулярная σ -орбиталь может быть представлена как линейная комбинация $1s$ -орбитали атома водорода и $2p_z$ -орбитали атома фтора, имеющих одинаковые свойства симметрии относительно оси молекулы. Одноэлектронные энергии орбиталей $2s$ и $1s$ атома фтора, согласно Слейтеру, равны 40 и 700 эВ соответственно. Поэтому, пренебрегая небольшой гибридизацией за счет $2s$ -орбитали, можно считать, что все электроны фтора, кроме $2p_z$ сохраняют свой атомный характер: $1s$ - и $2s$ -орбитали не комбинируют с $1s$ -орбиталью атома H вследствие большого отличия от нее по энергии, а $2p_x$ - и $2p_y$ -АО — вследствие отличия от нее по симметрии относительно оси молекулы. Основной вклад в химическую связь в молекуле HF вносит пара электронов на σ -связывающей молекулярной орбитали. Состояние электронов на этой орбитали в приближении МО ЛКАО описывается волновой функцией:

$$\Psi_{\text{HF}} = c_1 \chi_{1s}(\text{H}) + c_2 \chi_{2p_z}(\text{F}) \cdot$$

Остальные МО — несвязывающие.

Электронная конфигурация молекулы может быть записана в виде

$$\text{HF} [(1s_F^2) (2s_F^2) (\sigma^2) (2p_{xF}^2 = 2p_{yF}^2)]$$

или

$$\text{HF} [1\sigma_n^2 2\sigma_n^2 3\sigma^2 (1\pi_x = 1\pi_y)_n^4], \quad \text{терм. } ^1\Sigma^+.$$

Схема МО молекулы HF приведена на рис. 50.

§ 34. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы. Полярность химической связи

Рассмотрев всего две гетеронуклеарные двухатомные молекулы, можно, однако, отметить особенность, характерную для всех подобных молекул: электронная плотность в них распределена несимметрично относительно обоих ядер. Особенно сильно это заметно у HF. Не только несвязывающие молекулярные орбитали $1\sigma_n$, $2\sigma_n$ и $1\pi_n$ практически целиком сосредоточены вокруг ядра фтора, но и на связывающей молекулярной σ -орбитали электронная плотность благодаря большому различию в эффективных за-

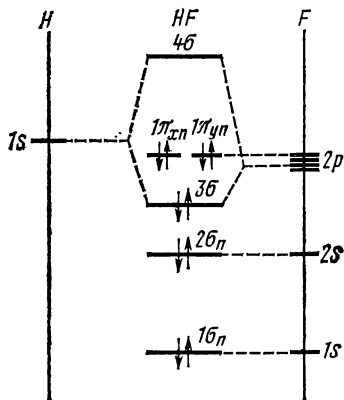


Рис. 50. Схема образования МО молекулы HF

ряды ядер водорода (1) и фтора (5.20) смещена в сторону последнего. Вследствие этого электрические центры тяжести положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают, и в молекуле возникает электрический диполь. Такую химическую связь называют полярной.

Для HF весьма точные квантовомеханические расчеты [8] показывают, что электронный заряд, образуемый двумя электронами на σ -связывающей орбитали, распределен неравномерно между обоими ядрами, возникает частичный перенос электронного заряда от ядра водорода к ядру фтора; электронный заряд вокруг ядра фтора увеличивается приблизительно на 0,27 e по сравнению с электронным зарядом атома фтора, а заряд вокруг ядра водорода уменьшается на такую же величину по сравнению с электронным зарядом атома водорода. Ядра становятся центрами избыточного отрицательного (F) и положительного (H) зарядов в молекуле, молекула в целом образует диполь. Используя формулу $\mu = lq$ и принимая $q = 0,27 e = 0,27 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл и $l = r_e(\text{HF}) = 0,917 \cdot 10^{-10}$ м (0,917Å), получим $\mu = 3,97 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,19 Д). Это составляет несколько более половины наблюдаемой величины дипольного момента. Остальная часть дипольного момента молекулы связана с нарушением локальной симметрии электронного облака несвязывающих МО; последние сохраняют атомный характер (см. § 33). В атоме ядро — центр электронного облака, но в молекуле возникает частичная гибридизация несвязывающих орбиталей, и ядро атома фтора более не служит центром для орбитали, она несколько смещена в сторону, противоположную ядру атома водорода; это местное (локальное) нарушение симметрии облака несвязывающих электронов создает диполь, направленный так же, как диполь на связывающей орбитали; результирующий дипольный момент в $5,80 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (1,736 Д) наблюдается в эксперименте.

Вопрос о полярности молекул имеет большое значение, так как с нею связано взаимодействие между молекулами, а значит, их поведение в растворах, расплавах и кристаллах, поверхностные явления, адсорбция, сжижение газов и другие процессы. Наконец, весьма важно, что активность в спектрах поглощения и испускания молекул, интенсивность спектральных линий и полос во многом зависят от полярности химической связи. В использованном приближении МО ЛКАО полярность ковалентной химической связи отражается различием в коэффициентах при атомных волновых функциях в выражении для молекулярной орбитали:

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2.$$

В этом приближении коэффициенты c_1 и c_2 дают представление о несимметричном распределении электронной плотности на орбитали. Когда орбиталь заселена одним электроном с зарядом e , плотность электронного облака в любой точке равна $e|\Psi|^2$, где Ψ — нормированная функция МО. Полный заряд на орбитали

$$e = \int e|\Psi|^2 d\tau = e \int |\Psi|^2 d\tau. \quad (34.1)$$

Так как χ_1 и χ_2 — нормированные атомные функции, то

$$\int |\Psi|^2 d\tau = c_1^2 \int \chi_1^2 d\tau + c_2^2 \int \chi_2^2 d\tau + 2c_1c_2 \int \chi_1\chi_2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1.$$

Пренебрегая интегралом перекрытия S , имеем

$$\int |\Psi|^2 d\tau = c_1^2 + c_2^2 = 1. \quad (34.2)$$

Подставив значение (34.2) в (34.1), получим

$$e = e(c_1^2 + c_2^2) = ec_1^2 + ec_2^2. \quad (34.3)$$

Таким образом, электронный заряд на орбитали можно представить состоящим из двух частей ec_1^2 и ec_2^2 , относящихся как $c_1^2:c_2^2$ и сосредоточенных соответственно около ядер А и В. Величина c_1^2 характеризует долю общего заряда орбитали в области i -го ядра ($c_1^2 + c_2^2 = 1$). Не будем забывать, однако, что это грубое приближение, в действительности существует единое электронное облако, окружающее ядра.

Если $c_1^2 = c_2^2 = 0,5$, то распределение электронного заряда относительно двух ядер симметричное. Такая неполярная чисто ковалентная связь существует в гомонуклеарных двухатомных молекулах H_2 , F_2 и т. п. Если $c_1^2 \neq c_2^2 \neq 0,5$, то электронный заряд распределен несимметрично относительно обоих ядер и возникает *полярная ковалентная связь* (гетеронуклеарные молекулы, в частности CO и NF). Все двухатомные гетеронуклеарные молекулы характеризуются отличным от нуля дипольным моментом. В пределе при очень высокой полярности $c_1 \rightarrow 0$ и $c_2 \rightarrow 1$ электронный заряд орбитали уже не распределен между двумя ядрами и сосредоточен практически целиком в области одного ядра, как, например, в молекуле NaF . Это так называемая *ионная связь*. Здесь связывающая орбиталь практически мало отличается от атомной орбитали фтора χ_F , т. е. $[\Psi_\sigma \cong \chi_F]$. Волновая функция, приближенно описывающая два связевых электрона молекулы NaF :

$$\Psi_{NaF} = \chi_F(1)\chi_F(2),$$

указывает, что оба они движутся в поле ядра фтора. Благодаря этому вокруг ядра фтора сосредотачивается избыточный электрический заряд, практически равный единице; в то же время в силу электронейтральности молекулы ядро натрия оказывается центром равного по величине положительного заряда. Приближенно это положение может быть описано электростатической теорией ионной связи как перенос электрона от атома натрия к атому фтора с образованием ионов Na^+ и F^- , удерживаемых в молекуле электростатическими силами притяжения. В этом смысле предельное состояние связи при очень высокой полярности может быть названо ионной связью. Такого рода связь реализуется в молекулах галогенидов щелочных металлов. В природе встречаются химические связи разной степени полярности, от неполярных до ионных. Поэтому желательно располагать количественной мерой полярности (мерой ионности) связи.

Наиболее непосредственно полярность связи в двухатомных молекулах характеризуется электрическим дипольным моментом. У чисто ковалентных молекул с одинаковыми ядрами $\mu = 0$, у молекул галогенидов щелочных металлов («ионных молекул») дипольные моменты достигают $30-40 \cdot 10^{-30}$ Кл·м ($10-12$ Д), дипольные моменты $1,5-3,0 \cdot 10^{-30}$ Кл·м ($0,5-1$ Д) указывают на умеренную полярность связи. Однако сама по себе величина μ еще не говорит о величине зарядов, возникающих на атомах, и, следовательно, о степени ионности связи, так как μ зависит и от заряда связи, и от межъядерного расстояния. Более удобной мерой полярности связи может служить так называемый критерий Полинга:

$$i = \mu / (er_e), \quad (34.4)$$

Таблица 10. Дипольные моменты молекул и степень полярности связи по Полингу и Горди

Молекула	Дипольный момент μ , Д	Межъядерное расстояние $r_e \cdot 10^{10}$, м	Критерий Полинга полярности связи $i = \mu/(er_e)$	Критерий Горди полярности связи $i = 1 - \frac{(eQq)_{\text{пол.}}}{2(eQq)_{\text{ат}}}$	Разность электроотрицательностей $\Delta(\chi_0)$
H ₂	0	0,74142	0	—	0
HI	0,38	1,609018	0,05	0,21	0,5
HBr ⁷⁹	0,79	1,4144691	0,12	0,31	0,7
HCl ³⁵	1,18	1,2745991	0,19	—	0,9
HF	1,736	0,916834	0,39	—	1,9
ICl ³⁵	1,65	2,3209	0,06	0,25	0,6
CIF	0,65	1,628	0,08	—	1,0
N ¹⁴ O	0,158	1,15070	0,03	—	0,5
CO	0,112	1,12823	0,02	—	1,0
CS	2,0	1,53492	0,27	—	0,0
TiCl	4,44	2,4848	0,37	0,36	1,5
TiF	7,6	2,0844302	0,76	—	2,5
LiH	6,04	1,5953	0,79	—	1,1
BaO	7,455	1,9397148	0,80	—	2,6
Li ⁶ F	6,28446	1,563857	0,84	—	3,0
NaF	8,12349	1,926032	0,88	—	3,1
Rb ⁸⁵ F	8,80	2,270435	0,81	—	3,2
CsF	7,875	2,345462	0,70	—	3,2
NaCl	9,0020	1,926032	0,97	0,99	2,1
KCl ³⁵	10,1	2,666772	0,79	1,0	2,2
Rb ⁸⁷ Cl ³⁵	10,515	2,786865	0,79	0,99	2,2
CsCl	10,46	2,906411	0,75	0,97	2,2
Li ⁶ Br ⁷⁹	7,22624	2,17042	0,69	0,95	1,8
NaBr ⁷⁹	9,1183	2,50201	0,76	0,99	2,0
NaI	9,2357	2,71143	0,71	0,89	1,8
CsI	12,1	3,31515	0,76	—	1,8

выражаемый через экспериментально определяемые дипольный момент и равновесное расстояние молекул. Для идеальной ионной молекулы расстояние между центрами ионов r_e и есть длина диполя, откуда дипольный момент равен er_e , и степень ионности связи равна единице. Для чисто ковалентной связи $\mu = 0$ и степень ионности связи равна нулю. Для полярных связей i принимает различные промежуточные значения между нулем и единицей.

В табл. 10 приведены μ , r_e и $i = \mu/(er_e)$ для ряда двухатомных молекул. Соотношение $i = \mu/(er_e)$ для молекул, образованных атомами одного периода, тем выше, чем дальше расположены атомы друг от друга в периодической системе элементов. Наиболее высокая полярность достигается у галогенидов щелочных металлов, но и здесь, согласно критерию Полинга, полного разде-

ления зарядов не достигается, величина $\mu/(er_e)$ все же меньше единицы. Для молекулы HF по этому критерию $i = 40\%$. Для оценки степени ионности связи предложены и другие критерии, в частности критерий Горди, основанный на измерении констант ядерной квадрупольной связи*.

Ядро обладает собственным моментом импульса — спином. Электроны, окружающие ядро в атоме или молекуле, создают в точке нахождения ядра потенциал V . Взаимодействие собственного момента ядра — спина с электронным моментом импульса атома или молекулы приводит к их связи, к образованию результирующего момента. Мерой такого взаимодействия служит константа ядерной квадрупольной связи eQq , где e — заряд электрона; Q — ядерный квадрупольный момент; $q = (\partial^2 V)/(\partial z^2)$ — градиент электрического поля, создаваемого электронами у ядра; z — ось симметрии заряда; для линейной молекулы она совпадает с ее осью. Ядерный квадрупольный момент характеризует отклонение распределения заряда в ядре от сферического. Для ядер со спином, равным 0 или $1/2$, рас-

* При первом чтении последующий материал этого параграфа можно опустить.

пределение заряда сферическое и $Q=0$, в остальных случаях квадрупольный момент отличен от нуля (рис. 51).

Константы ядерной квадрупольной связи определяют из сверхтонкой структуры вращательных спектров полярных молекул. Так как константы eQq зависят от градиента поля, создаваемого электронами вблизи ядра, то по ним можно судить о распределении электронной плотности в атоме или в молекуле вблизи ядра. Ядро становится тем инструментом, при помощи которого исследуется электронная оболочка. Различные электроны и электронные конфигурации по-разному взаимодействуют со спином ядра, вносят разный вклад в величину eQq .

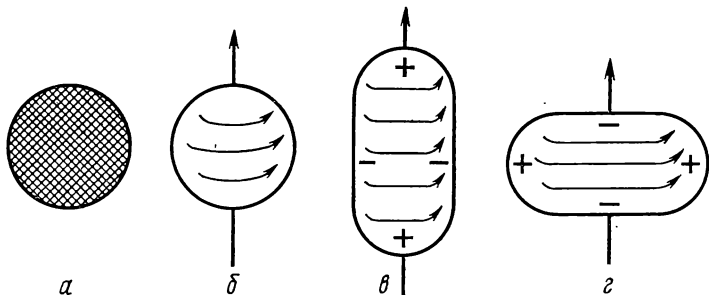


Рис. 51. Квадрупольные моменты ядер:

a — спин ядра равен 0, квадрупольный момент равен 0; распределение зарядов сферически симметричное; *б* — спин ядра равен $1/2$, квадрупольный момент равен 0; распределение зарядов сферически симметричное; *в* — спин ядра ≥ 1 , квадрупольный момент положителен; распределение зарядов несферическое; *г* — спин ядра > 1 , квадрупольный момент отрицателен; распределение зарядов несферическое

Рассмотрим сперва атом. Из s -, p - и d -электронов наименее проникающие — d -электроны; вероятность найти их поблизости от ядра мала и их вкладом в eQq можно пренебречь. Наиболее проникающие s -электроны не вносят никакого вклада, так как их электронная плотность сферически симметрична относительно ядра и благодаря этому $q = (\partial^2 V) / (\partial z^2) = 0$. Заполненная оболочка p^6 -электронов, так же как и наполовину заполненная $p_x^1 p_y^1 p_z^1$ -оболочка, обладает сферической симметрией, и ее вклад в eQq равен нулю. Поэтому для иона со сферической оболочкой инертного газа величина eQq также должна быть равна нулю. Существенным оказывается лишь вклад p -электронов на незаполненных оболочках (исключая $p_x^1 p_y^1 p_z^1$ -конфигурации).

Как показали исследования Горди, вклад p -электронов в константу eQq при образовании чисто ковалентной связи не меняется от атома к молекуле. Величина (eQq) молекулы $= 2(eQq)$ атома (коэффициент 2 в правой части равенства учитывает, что на связывающей орбитали находятся два электрона). Тогда для чисто ковалентной связи отношение

$$\frac{(eQq) \text{ молекулы}}{2(eQq) \text{ атома}} = 1.$$

Для идеализированной чисто ионной связи

$$\frac{(eQq) \text{ молекулы}}{2(eQq) \text{ атома}} = 0,$$

поскольку молекула состоит из ионов, а для каждого иона со сферической оболочкой $eQq=0$. Согласно Горди, мерой ионности связи является величина i :

$$i = 1 - \frac{(eQq) \text{ молекулы}}{2(eQq) \text{ атома}}.$$

В качестве примера рассмотрим молекулу хлорида таллия. Для ядра хлора Cl^{35} величина $2(eQq)$ атома $= -109,74$ МГц. Значение (eQq) для ядра хлора в молекуле равно $-15,4$ МГц. Отношение $\frac{(eQq) \text{ молекулы}}{2(eQq) \text{ атома}} = 0,14$, поэтому степень ионности связи в

ПСІ весьма велика: $i=1-0,14=0,86$. Для молекулы хлорида натрия

$$\frac{(eQq) \text{ молекулы}}{2(eQq) \text{ атома}} = 0,01,$$

откуда $i=0,99$.

Согласно критерию Горди ионность связи в гетеронуклеарных молекулах выше, чем следует из критерия Полинга, особенно для галогенидов щелочных металлов (см. табл. 10).

Критерий полярности (ионности) химической связи по Горди, хотя и основан на результатах прецизионных измерений, также следует рассматривать как приближенный, качественный критерий; это связано с тем, что на величину eQq должны влиять гибридизация связывающих орбиталей, образование π -связей и другие эффекты, учесть которые полностью не представляется возможным.

Для определения степени полярности связи используют также метод рентгеноэлектронной спектроскопии, при помощи которого измеряют энергию связи остовных электронов с ядром атома в молекуле. По изменению этой энергии в ряду соединений одного элемента можно судить об изменении эффективного заряда на атоме и полярности связи.

Следует отметить, что не существует строгого физического определения «степени ионности» химической связи. Если в идеальной ионной молекуле «+» и «-» сосредоточены в центрах заряженных атомов — ионов, то в реальной полярной молекуле не существует отдельных атомов. Наблюдаемые свойства (дипольный и квадрупольный момент, сдвиги в спектрах и т. д.) отражают асимметрию распределения электронной плотности в молекуле в целом, и определение по ним эффективных зарядов на атомах и степени ионности связи имеет условный характер. Поэтому только как условные характеристики отклонения связи от чисто ковалентной или идеальной ионной должны рассматриваться различные критерии «ионности» (Полинг, Горди и др.). Однако эти критерии полезны при сравнительном анализе полярности связи в молекулах и кристаллах.

§ 35. Полярность связи и разность электроотрицательностей атомов

Из данных табл. 10 видно, что наиболее полярны молекулы, состоящие из атомов элементов, наиболее удаленных друг от друга в периодической системе, наименее полярны молекулы из атомов элементов — соседей. Определенную количественную характеристику полярности связи, отражающую положение элементов в периодической системе, дает концепция электроотрицательности, введенная в химию Полингом. Исходя из представления о том, что химическая связь осуществляется парой электронов (ВС-метод), Полинг назвал электроотрицательностью атома *способность его в молекуле притягивать к себе электрон*, т. е. оттягивать на себя связывающую пару электронов. Такое смещение общей электронной пары к одному из атомов создает на нем избыточный отрицательный, а на втором — избыточный положительный заряд. Полярность молекулы, таким образом, определяется различием электроотрицательностей атомов. Полинг сопоставил разность электроотрицательностей атомов в двухатомной молекуле АВ с энергиями связи молекул АВ, А₂ и В₂ и на этой основе построил шкалу электроотрицательностей атомов в молекулах.

Малликен создал шкалу электроотрицательностей, исходя из свойств свободных атомов. Мерой электроотрицательности, согласно Малликену, является полусумма потенциала ионизации и сродства к электрону атома. Обоснованием этого служат такие соображения: электронный заряд между двумя атомами в молекуле смещается к тому из них, который прочнее удерживает свой электрон (более высокий ПИ) и энергичнее присоединяет чужой (более высокое СЭ). Найдем ЭО по Малликену для атома Li: $\text{ПИ}(\text{Li}) = 5,392 \text{ эВ}$, $\text{СЭ}(\text{Li}) = 0,591 \text{ эВ}$,

$$\text{ЭО}(\text{Li}) = \frac{1}{2} (\text{ПИ} + \text{СЭ}) = 2,992 \text{ эВ}.$$

Для атома фтора аналогично: $\text{ПИ}(\text{F}) = 17,423 \text{ эВ}$, $\text{СЭ}(\text{F}) = 3,448 \text{ эВ}$,

$$\text{ЭО}(\text{F}) = \frac{1}{2} (\text{ПИ} + \text{СЭ}) = 10,4 \text{ эВ}.$$

Отсюда следует, что в молекуле LiF электронный заряд на связывающей орбитали будет сосредоточен в основном вокруг ядра фтора. Вместо того чтобы измерять ЭО в электрон-вольтах, можно принять $\text{ЭО}(\text{Li})$ за условную единицу и в ней выражать ЭО остальных элементов. Так можно получить условную шкалу электроотрицательностей. Она очень близка к шкале Полинга (табл. 11), построенной им на основе термодимических расчетов. С распространением метода МО в 60-годах появились работы, в которых уточняется шкала Малликена, вводятся электроотрицательности отдельных атомных орбиталей, образующих молекулярную орбиталь. Считают s -орбиталь более электроотрицательной, чем p -орбиталь того же слоя, поскольку на s -орбитали электрон связан с ядром более прочно и МО с ее участием более устойчива. Очевидно, что, образуя связи в различных соединениях разными орбиталями, атом имеет в этих соединениях разную электроотрицательность. Однако большинство химиков пользуются шкалой Полинга.

Из табл. 10 видно, что чем выше разность электроотрицательностей $\Delta(\text{ЭО})$, тем полярнее связь, тем выше дипольный момент. Из концепции электроотрицательности следует также, что отрицательный полюс диполя должен находиться на том из двух атомов, электроотрицательность которого выше. Установлена корреляция (связь) между разностью электроотрицательностей и степенью ионности i , по Горди (см. табл. 10):

Чисто ковалентная связь,	$\Delta(\text{ЭО}) = 0$	$i = 0$
Полярная ковалентная связь,	$0 < \Delta(\text{ЭО}) < 2$	$i = \Delta(\text{ЭО})/2$
Ионная связь,	$\Delta(\text{ЭО}) > 2$	$i = 1$

Помимо корреляции между $\Delta(\text{ЭО})$ и полярностью связи установлены корреляции $\Delta(\text{ЭО})$ с другими свойствами молекул, например с энергиями связей, межъядерными расстояниями, реакционной способностью и т. п. Однако наряду с этим наблюдаются эффекты, резко отличные от предсказаний концепции электроотрицательности. Так, например, для молекулы CS (см. табл. 10) величина $\Delta(\text{ЭО}) = 0$, она должна быть неполярной, между тем $\mu(\text{CS}) = 6,68 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (2 Д). Разность электроотрицательностей для LiF втрое выше, чем для LiH (3 и 1,1 соответственно), но дипольные моменты очень близки по величине: $\mu(\text{LiF}) = 21 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (6,3 Д) и $\mu(\text{LiH}) = 20 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (6,04 Д).

Таблица 11. Шкала электроотрицательностей атомов

							H 2,1
Li 1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,5	Ge 1,7	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,4	

Наиболее интересен пример с оксидом углерода. Разность электроотрицательностей кислорода и углерода $\Delta(\text{ЭО}) = 1$. Между тем дипольный момент молекулы очень мал: $\mu(\text{CO}) = 0,37 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (0,112 Д). Более того, как установлено радиоспектроскопическими методами, отрицательный полюс диполя в молекуле CO находится на более электроположительном атоме углерода, а не на кислороде, как следует из концепции электроотрицательности. Объяснение этому дает рассмотрение диаграммы молекулярных орбиталей CO (см. § 33). Дипольный момент, создаваемый несимметричным распределением заряда на связывающих $4\sigma 1\pi$ -орбиталях, компенсируется дипольным моментом неподеленной пары на 5σ -гибридной орбитали. Последняя сосредоточена вблизи ядра углерода и направлена в сторону, противоположную ядру кислорода. Благодаря этому результирующий диполь очень мал, и его отрицательный полюс неожиданно оказывается на атоме углерода.

Из приведенных примеров ясно, что концепция электроотрицательностей не всегда приводит к правильным результатам, поэтому пользоваться ею можно при качественных прогнозах с известной осторожностью*. Попытки улучшить шкалу ЭО и придать ей квантовомеханическую основу продолжают до настоящего времени [44]. Это только подчеркивает, что в отличие от ПИ и СЭ понятие ЭО не имеет строгого физического обоснования. Удачные во многих случаях корреляции между $\Delta(\text{ЭО})$ и свойствами связей, на наш взгляд, объясняется тем, что в ЭО по Малликену, основной вклад вносит ПИ, а эта величина количественно характеризует периодическое изменение свойств элементов и их соединений в системе Д. И. Менделеева.

§ 36. Насыщаемость химической связи. Донорно-акцепторная связь

Одним из важных свойств химической (ковалентной) связи является ее насыщаемость. Так, из атомов водорода может образоваться молекула H_2 , но не H_3 или H_4 . Причина насыщаемости химической связи коренится в самой природе атомов и молекул как многоэлектронных систем в подчинении их принципу Паули. Если две молекулы H_2 в основном состоянии оказываются очень близко друг к другу, между ними возникают силы отталкивания: два электрона первой молекулы на орбитали $\sigma 1s$ и два электрона второй молекулы на такой же $\sigma 1s$ -орбитали оказываются в одной области пространства; но так как в граничной области $\sigma 1s$ -орбитали может находиться не более двух электронов с

* Читателю полезно ознакомиться с дискуссией об электроотрицательности [9]—[11].

антипараллельными спинами (запрет Паули), то обе пары электронов двух столкнувшихся молекул будут стремиться отдалиться друг от друга. Электронная плотность в области соприкосновения понизится, и кулоновское отталкивание отделит одну пару ядер от другой. Слияние системы в молекулу H_4 не произойдет. Связь в молекулах H_2 в этом смысле насыщена. Аналогичное состояние возникает при сближении и других молекул, орбитали которых заполнены парами электронов с антипараллельными спинами: при перекрывании МО возникает состояние отталкивания*.

Однако понятие насыщенности ковалентной связи нельзя рассматривать как абсолютное. Можно себе представить, что при сближении двух молекул H_2 внешнее воздействие преодолет силы отталкивания и четыре электрона разместятся на двух орбиталях, охватывающих все четыре ядра водорода. Очевидно, два из этих электронов должны будут подняться на орбиталь более высокую, чем они занимали в молекулах H_2 , и это будет сопряжено с большой затратой энергии за счет внешних сил. Квантовомеханический расчет показывает, что энергия частицы H_4 будет на 523 кДж превышать энергию молекул H_2 . Если извне не сообщить такую энергию на то, чтобы преодолеть силы отталкивания и перевести электроны на высшие орбитали системы H_4 , то последняя и не образуется. Если же извне сообщить энергию для образования H_4 , то такая система, будучи предоставлена самой себе, окажется неустойчивой по отношению к распаду на две молекулы H_2 (рис. 52).

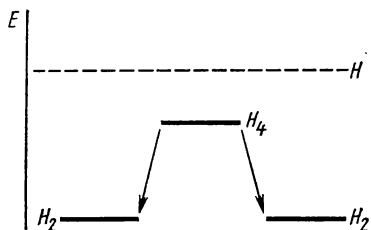


Рис. 52. Уровни энергии двух молекул H_2 и гипотетической молекулы H_4 :

— — — — — самопроизвольный распад неустойчивой системы H_4 ; — — — — — уровни энергии свободных атомов H .

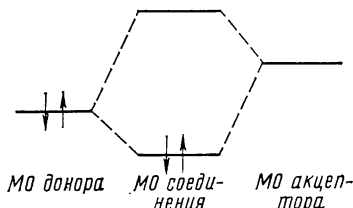


Рис. 53. Молекулярные орбитали донора, акцептора и донорно-акцепторного соединения

Таким образом, насыщенность — понятие относительное, оно связано с тем, насколько низко лежат молекулярные орбитали, на которые должны переходить электроны сливающихся молекул. Если энергия этих орбиталей достаточно низка, то молекулы, которые принято считать валентно насыщенными, образуют весьма устойчивые соединения с другими молекулами или атомами.

* Иногда силы отталкивания, возникающие при перекрывании заполненных электронных оболочек, называют «силами Паули». Природа их, как и «химических сил», одна и та же — электрическая.

Особенно характерно образование соединений между молекулами, одна из которых имеет низко лежащую свободную МО, а другая — несвязывающую орбиталь атомного типа, заполненную двумя электронами. Перекрывание этих двух МО приводит к образованию новых двух МО, общих для всей системы, и возникновению прочного химического соединения (рис. 53). Возникающая таким образом связь по своему происхождению называется донорно-акцепторной связью. Молекула с низколежащей свободной орбиталью называется акцептором электронов, а имеющая пару электронов на несвязывающей МО — донором. Примером донорно-акцепторного механизма образования химической связи в двухатомных молекулах может служить образование молекулярного иона HeH^+ из атома He и иона H^+ . Атом гелия имеет два электрона на $1s$ -орбитали с энергией $\sim -24,6$ эВ (ПИ = $-24,6$ эВ). Его рассматривают как типичный инертный атом с заполненной оболочкой. У иона H^+ имеется свободная $1s$ -орбиталь с энергией $-13,6$ эВ. При контакте He и H^+ возникает HeH^+ -ион, σ -МО которого можно представить как линейную комбинацию $1s$ -орбиталей атома He и иона H^+ :

$$\psi = c_1 1s(\text{He}) + c_2 1s(\text{H})$$

Электроны He переходят на эту орбиталь, более близкую по энергии к АО (He), чем к АО (H^+). Атом He — донор, ион H^+ — акцептор. По своей природе связь здесь ничем не отличается от ковалентной связи: молекулярная орбиталь охватывает ядра He и H. Но в отличие от молекулы H_2 , где ковалентную связь осуществляют два электрона, по одному от каждого атома, в ионе HeH^+ два электрона связи предоставлены одним атомом. Таким образом, правильнее говорить о *донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи*, а не о донорно-акцепторной связи, как принято обычно. Связь эта всегда имеет известную полярность, так как на доноре возникает положительный, а на акцепторе — отрицательный заряд из-за сдвига электронов от донора к акцептору. Донорно-акцепторный механизм широко распространен в реакциях комплексообразования с участием двухатомных и многоатомных молекул. Из рассмотренных молекул донором может быть, например, молекула CO. У многоатомных молекул донорами могут быть молекулы NH_3 , H_2O и др., у которых имеются несвязывающие МО, заполненные парой электронов.

Акцепторами могут быть молекулы, имеющие низко расположенные свободные МО, как, например, тригалогениды алюминия, галлия и др. Исследования методом спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса (см. § 34) показали, что в донорно-акцепторных соединениях (ДАС), образованных молекулами GaCl_3 с донорами ЭН_х, перенос заряда усиливается в ряду $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{AsH}_3 < \text{PH}_3$, т. е. он тем значительнее, чем ниже ПИ донора (12,6; 10,47; 10,03; 9,98 эВ соответственно). Особенно сильный перенос заряда обнаруживается в открытых в последние годы «органических металлах», кристаллах ДАС тетрациан-и-хинодиметана (TCNQ) с тетрафульваленом (TTF) и его производными, электрическая проводимость которых при 58К достигает максимума, $\sim 9000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, т. е. сравнима с проводимостью свинца и олова.

§ 37. Активационный барьер. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях

Если у молекулы расстояние между верхней, заполненной электронами МО, и следующей свободной связывающей МО очень велико, как это наблюдается у молекулы H_2 , для слияния двух молекул требуется очень большая энергия, и ковалентная связь в такой молекуле приобретает черты насыщенности.

Эта же причина порождает и так называемый активационный барьер при химических реакциях. Пусть исходные вещества AB и CD образуют продукты реакции AC и BD : $AB + CD \rightarrow AC + BD$. Система проходит при этом через состояние так называемого активированного комплекса $ABCD$, в котором старые связи разрыхлены, а новые намечаются. При тесном сближении молекул, нужном для образования активированного комплекса, должны быть преодолены силы отталкивания между молекулами и преобразованы молекулярные орбитали. Поэтому состояние активированного комплекса — состояние с энергией, высокой по сравнению с энергией исходных веществ. Это — состояние на вершине потенциальной кривой, описывающей переход исходных веществ в продукты (рис. 54).

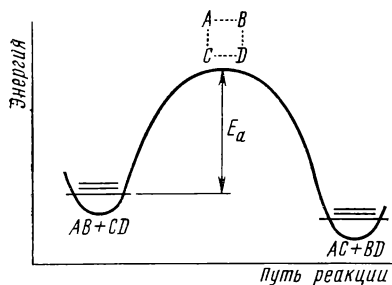


Рис. 54. Изменение энергии в процессе $AB + CD \rightarrow AC + BD$

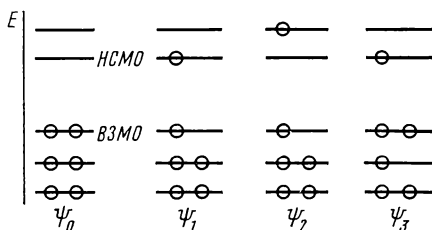


Рис. 55. МО основного и ближайших возбужденных состояний

В рассматриваемом процессе активированному комплексу можно приписать определенную конфигурацию, например квадратную, прямоугольную и т. п., как любой четырехатомной молекуле. Однако активированный комплекс $A...B...C...D$ не молекула: молекула описывается потенциальной кривой с минимумом; активированному же комплексу отвечает состояние максимума потенциальной кривой, которое не знает даже относительного покоя, а осуществляется лишь в движении на пути из исходных веществ в продукты. Изменение энергии системы при образовании активированного комплекса называется энергией активации E_a химической реакции. Только те молекулы, которые обладают избытком энергии (по сравнению со средней энергией молекул), равным или большим, чем E_a , могут образовать активированный комплекс и претерпеть химическое превращение (или преодолеть актива-

сионный барьер). При обычных температурах доля таких молекул в газе ничтожна мала.

Очевидно, что чем прочнее химическая связь в молекуле, тем большая энергия требуется, чтобы вовлечь ее в состав активированного комплекса. Приблизительно $E_a/D_0 = 1/3$ для реакции между двумя молекулами, 0,05—0,1 — между атомом и молекулой и 0 — между двумя атомами (Гиршфельдер). Особенно высокие значения имеет энергия активации в тех случаях, когда образование активированного комплекса запрещено по симметрии электронных волновых функций.

Рассмотрим подробнее образование переходного комплекса. Пусть состояние исходной системы, претерпевающей изменения, описывается волновой функцией ψ_0 . В процессе образования активированного комплекса изменяется положение ядер. Каждому новому взаимному расположению ядер значительно лучше будет соответствовать и новое состояние электронов, описываемое функцией какого-нибудь из возбужденных состояний системы ψ_k (рис. 55). В конечном счете возникает активированный комплекс. Активированному комплексу соответствует некое определенное положение ядер, которое при дальнейшем изменении приведет к конфигурации конечного продукта.

Исходя из квантовомеханической теории возмущений, можно показать, что волновая функция ψ , описывающая непрерывный переход из состояния исходных веществ в состояние активированного комплекса, представляет собой линейную комбинацию волновых функций ψ_0 основного и следующих за ним возбужденных состояний системы ψ_k :

$$\psi = \psi_0 + \sum_k a_k \psi_k. \quad (37.1)$$

Как требует математическая теория групп, ψ_0 и ψ_k должны обладать одинаковой симметрией, в противном случае линейная комбинация была бы невозможна (см. § 25). Новое распределение электронной плотности, описываемое функцией ψ , лучше отвечает новому расположению ядер в активированном комплексе и тем самым благоприятствует его образованию. Причина в том, что переход электронов на новые уровни устраняет нахождение в одной области двух электронов со всеми одинаковыми квантовыми числами. Активационный барьер тем ниже, чем ближе к основному находятся возбужденные состояния той же симметрии.

Таким образом, изложенное следствие из теории групп требует, чтобы орбитальная симметрия исходного вещества сохранялась и в активированном комплексе, и поэтому может быть названо правилом сохранения орбитальной симметрии при химической реакции. В 1965 г. Р. Вудворт и Р. Хоффман сформулировали правила для так называемых синхронных реакций в органической химии, основанные на принципе сохранения орбитальной симметрии на всем пути реакции. Этот принцип устанавливает корреляцию (соответствие) орбитальной симметрии исходных реагентов и продуктов реакции. Правила Вудворта — Хоффмана стали важнейшим обобщением органической химии [к-34]. Строгий подход к правилам сохранения орбитальной симметрии может быть дан на основе теории групп и теории возмущений, в которой химическая

реакция рассматривается как возмущение реагирующей системы [к-21], [к-47]. Такой подход развит Бейдером (1962) для мономолекулярных и Пирсоном (1970) — для бимолекулярных реакций.

Следует указать на два обстоятельства, позволяющие применять для ориентировки правило сохранения орбитальной симметрии. Во-первых, точные волновые функции неизвестны, и приходится использовать вместо них приближенные функции МО ЛКАО. Однако последние правильно отражают наиболее важное здесь свойство точных волновых функций — их симметрию. Во-вторых, для ориентировочных оценок можно в волновой функции (37.1) вместо бесконечной суммы возбужденных состояний ограничиться лишь первым из них, вклад которого наиболее существен. Таким образом, при *качественных оценках* можно исходить из волновых функций *основного и первого возбужденного состояний* реагирующей системы. Чтобы энергетический барьер реакции был невысок, первое возбужденное состояние системы должно иметь ту же симметрию, что и основное, и не очень сильно отличаться от него по энергии. Возбуждение молекулы из основного в первое возбужденное состояние представляет собой переход электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). Поэтому симметрия и разность энергий именно этих двух орбиталей, НСМО и ВЗМО, играют первостепенную роль при качественных оценках возможности протекания реакции через то или иное переходное состояние. ВЗМО и НСМО должны в благоприятном случае иметь одинаковую симметрию и мало отличаться по энергии. На это впервые указал в 1952 г. Фукуи [43].

В мономолекулярных реакциях обе важнейшие орбитали ВЗМО и НСМО принадлежат одной и той же молекуле. Переход с ВЗМО электрона на НСМО приводит к изменению распределения электронной плотности внутри молекулы, она возрастает в области перекрывания, где $S > 0$, и уменьшается в области, где $S < 0$. Положение ядер при этом изменяется, они движутся в сторону области, где возросла электронная плотность. При этом происходит перестройка молекулы, ведущая к изомеризации или диссоциации. Разность в энергии ВЗМО и НСМО играет решающую роль. Если разность невелика, то молекула, как правило, структурно неустойчива, легко происходит изомеризация с образованием более стабильной структуры, или диссоциация. Разность энергии ВЗМО—НСМО определяет частоту максимума поглощения электронного спектра в видимой или УФ-области. Поэтому из двух молекул с близкой структурой менее устойчива будет та, для которой максимумы поглощения лежат в области более длинных волн: окрашенные вещества менее стабильны, чем сходные неокрашенные. Сравним, например, подобные трехатомные молекулы O_3 и SO_2 . Голубоватый озон легко распадается на O_2 и O , а бесцветная SO_2 значительно стабильнее к распаду на SO и O .

Согласно Пирсону, правила сохранения орбитальной симметрии для бимолекулярных реакций можно сформулировать в следующем виде.

1. Важнейшими орбиталями являются ВЗМО и НСМО [43]. При сближении реагентов электроны «перетекают» с ВЗМО одной молекулы

на НСМО другой*. Именно здесь проявляется в основном эффект симметрии.

2. Образующий молекулами активированный комплекс, как своего рода псевдомолекула, принадлежит к какой-то точечной группе симметрии. Обе упомянутые орбитали реагентов, ВЗМО одного и НСМО другого, должны принадлежать к той же группе симметрии.

Это утверждение имеет очень простой смысл — ВЗМО и НСМО должны перекрываться, и перекрывание должно быть положительным (интеграл перекрывания $S > 0$).

3. Разность энергий ВЗМО и НСМО должна быть невелика, не более чем ~ 6 эВ. Другие орбитали внутри этого энергетического интервала могут занять место ВЗМО и НСМО, если последние не подчиняются правилу 2.

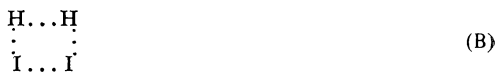
4. ВЗМО соответствует рвущимся, а НСМО — образующимся связям, если обе орбитали — связывающие, и наоборот, если они обе разрыхляющие. Если у обеих молекул нет такой пары орбиталей, для которых правила 2, 3 и 4 выполнялись бы, говорят, что реакция запрещена по симметрии.

Следует отметить, что абсолютно запрещенных по симметрии реакций нет. Чем больше энергетический разрыв между ВЗМО и НСМО, тем больше должна быть энергия активации, тем меньше вероятность такой реакции. Запрещенная реакция — это реакция с чрезмерно высоким значением энергии активации или, иначе, с исчезающе малой скоростью. С другой стороны, относительно высокий активационный барьер не всегда говорит о «запрещенности» именно по симметрии. При благоприятной симметрии в процессе реакции могут заметно изменяться валентные углы, длины связей и т. п., что требует энергетических затрат и приводит, таким образом, к довольно высокой энергии активации.

Рассмотрим применение правила сохранения орбитальной симметрии к простейшей реакции водорода с иодом:



Реакция (А) часто рассматривается как классический пример бимолекулярных процессов. При этом считается, что переходное состояние осуществляется через образование активированного комплекса



прямоугольной формы

При образовании активированного комплекса электроны переходят в новое возбужденное состояние. Здесь следует ожидать именно перехода с ВЗМО H_2 на НСМО I_2 , благодаря более высокому сродству к электрону молекулы иода (2,4 эВ) по сравнению с молекулой водорода ($-3,58$ эВ). При этом связь $\text{H}-\text{H}$ начнет ослабевать (уходит электрон со связывающей орбитали) так же, как связь $\text{I}-\text{I}$ (электрон поступает на

* При более точном подходе можно учесть и другие МО реагентов.

разрыхляющую орбиталь), и зарождаются две новые связи НI. Все, казалось бы, логично в нарисованной картине. Однако правило сохранения орбитальной симметрии не допускает этого.

Действительно, ВЗМО в молекуле H_2 принадлежит к типу σ_g ($\sigma_g 1s$). В молекуле I_2 , как во всех молекулах галогенов, НСМО принадлежит к другой симметрии, именно σ_u^* ($\sigma_u^* 2p_z$). Перекрывание указанных орбиталей, как следует из их симметрии, четной и нечетной, равно нулю (рис. 56, а). Таким образом, реакция $H_2 + I_2 = 2HI$ запрещена по сим-

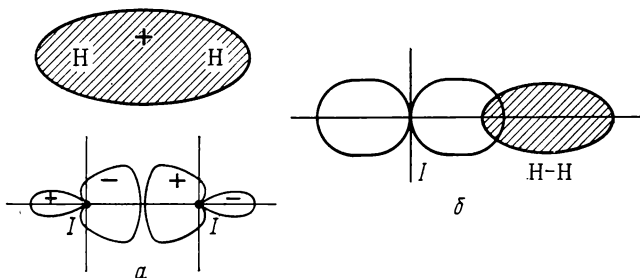


Рис. 56. МО для реакции $H_2 + I_2$:

a — переход через четырехядерный активированный комплекс запрещен по симметрии (ВЗМО заштрихована);
б — переход через трехядерный активированный комплекс разрешен по симметрии (заполненная МО заштрихована)

метрии. Как показали опыты Салливена [13], в действительности реакция идет между молекулой водорода и атомами иода: с одним атомом I при высоких и двумя при низких температурах. Этот процесс разрешен по симметрии (рис. 56, б) и протекает по схеме



через активированный комплекс



Вообще, реакции типа (C) редко бывают запрещены по симметрии и, по-видимому, большинство бимолекулярных реакций (A) идет путем, аналогичным (C). Это же относится, судя по последним данным, и к реакции изотопного обмена водорода с дейтерием:



В молекуле H_2 или D_2 высшая заполненная МО относится к типу σ_g ($\sigma_g 1s$), а ближайшая к ней, низшая свободная МО — к типу σ_u^* ($\sigma_u^* 1s$). Переход электрона с ВЗМО молекулы H_2 на НСМО молекулы D_2 (или наоборот) запрещен по симметрии. К тому же разность энергий между этими двумя орбиталями велика. Так что первая орбиталь подходящей симметрии $\sigma_u 2s$ весьма отдалена от ВЗМО $\sigma_g 1s$. Поэтому активацион-

ный барьер для бимолекулярной реакции через квадратный активированный комплекс



непомерно высок, как показал весьма точный расчет Конроя и Малли. Контурная диаграмма для комплекса (F) показывает (рис. 57), что элект-

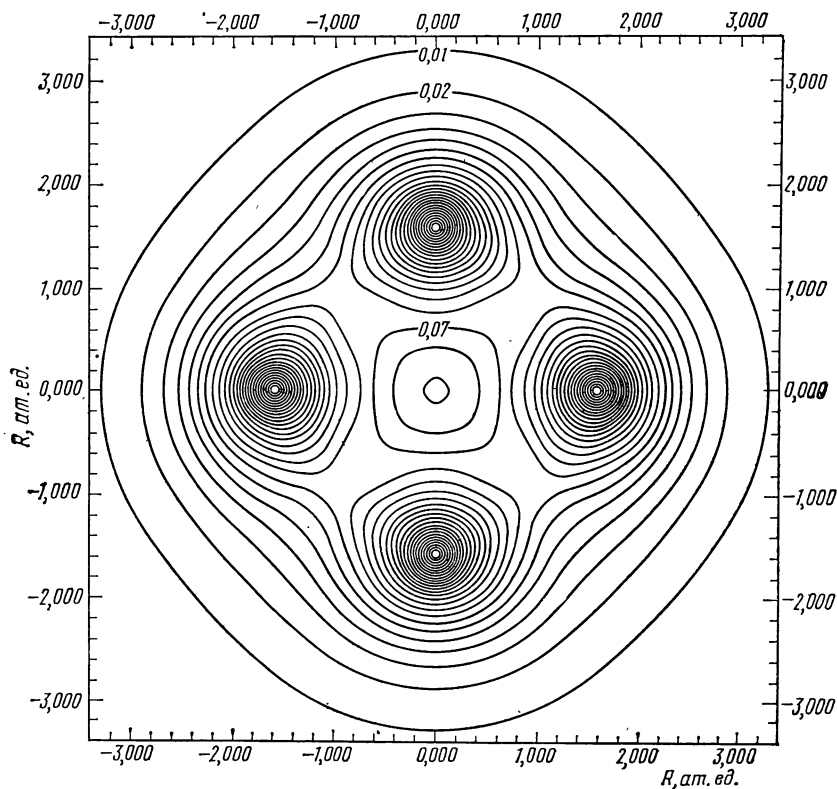


Рис. 57. Контурная диаграмма электронной плотности в квадратном комплексе H_4

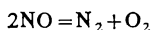
ронная плотность сконцентрирована вокруг каждого из четырех ядер, а в центре квадрата и между ядрами она мала. Энергия активированного комплекса на 523 кДж превышает энергию молекул H_2 , в результате чего реакция через (F) невозможна [14]. Экспериментальное значение энергии активации втрое ниже, чем рассчитанное для квадратного комплекса (F). Наиболее вероятен механизм с линейным трехъядерным комплексом



для которого квантовомеханический расчет дает величину E_a около 42 кДж/моль [15]. Четырехъядерный активированный комплекс для реакций типа (А), по-видимому, в большинстве случаев запрещен по соображениям симметрии, и они не могут протекать в одну стадию, если активация совершается тепловым движением.

Особый интерес представляет реакционная система $N_2 + O_2$. Казалось бы, в соответствии со старыми представлениями молекула — би-радикал O_2 должна легко взаимодействовать с N_2 , но этого не происходит. Здесь для образования активированного комплекса электрон должен переходить в ВЗМО азота на НСМО кислорода, поскольку СЭ молекулы O_2 выше, чем у молекулы N_2 . Однако переход с $\sigma 2p_z$ -орбитали N_2 на $\pi_x^* = \pi_y^*$ -орбиталь O_2 запрещен по симметрии. Обратный переход с $\pi_x^* = \pi_y^*$ -орбитали O_2 (она заполнена наполовину и может играть роль как НСМО, так и ВЗМО) на НСМО молекулы азота симметрии $\pi_x^* = \pi_y^*$ разрешен по симметрии; однако он невозможен по химическим соображениям [$CЭ(O_2) > CЭ(N_2)$]. Кроме того, уход электронов с разрыхляющей $\pi_x^* = \pi_y^*$ -орбитали O_2 только упрочил бы связь в молекуле вместо того, чтобы ослабить ее, как происходит при образовании активированного комплекса. Итак, реакция запрещена по симметрии, вследствие чего энергия активации равна 390 кДж/моль. Вот почему в атмосфере бба газа миллионы лет существуют без взаимодействия (исключая мгновения грозových разрядов).

Такой высокий барьер для реакции $N_2 + O_2$ делает невозможной, обратную реакцию, идущую с выделением теплоты (180 кДж/моль):



Для нее $E_a = 390 - 180 = 210$ кДж/моль. Этот барьер все еще очень высок. Так же, как прямая реакция, разложение NO протекает с заметной скоростью лишь при очень высоких температурах. Рассмотренные примеры показывают, какую важную роль в механизме химического превращения играют свойства симметрии молекул, в частности симметрия молекулярных орбиталей.

Принцип сохранения орбитальной симметрии за последнее время стал широко использоваться для объяснения известных явлений в кинетике и катализе и для предсказания новых. Следует, однако, помнить, что, исходя из правила сохранения орбитальной симметрии, мы можем лишь предсказать, будет ли благоприятствовать определенный механизм образования активированного комплекса данной реакции, но само правило еще не дает возможности определить величину потенциального барьера, для этого нужны квантовомеханические расчеты очень высокой точности или непосредственные измерения скорости процесса при разных температурах.

§ 38. Результаты современных расчетов свойств двухатомных молекул по методу МО ЛКАО

До сих пор электронное строение двухатомных молекул здесь рассматривалось на основе очень приближенных расчетов с простейшими МО типа $\psi = c_1\chi'_1 + c_2\chi_2$.

В настоящее время успешно проводятся расчеты свойств простых молекул при помощи ЭЦВМ с использованием очень сложных выражений для молекулярных орбиталей. Рассмотрим некоторые особенности и результаты этих расчетов. Они интересны в двух отношениях:

1. Насколько точны получаемые значения молекулярных свойств.

2. Насколько нарисованная нами картина электронной структуры молекулы согласуется с той, которую дают наиболее точные расчеты.

Волновая функция метода МО ЛКАО может быть составлена из множества АО. В выражение для энергии, рассчитанное с этой функцией, будут входить интегралы подобные кулоновскому, резонансному и интегралу перекрывания [см. § 26, формулы (3.—10)], но более сложные по виду, число их может достигать сотен тысяч. Можно пойти двумя разными путями: не вычислять интегралы, а принять для них какие-либо значения на основании физических представлений, частью интегралов на тех же основаниях пренебречь. Такие методы расчета можно назвать полуэмпирическими. Они представляют интерес для получения весьма приближенной картины распределения электронной плотности, последовательности квантовых уровней энергии и т. п. Полуэмпирические методы применяют в основном при исследовании молекул органических соединений. Из этих методов лучшие результаты дает метод МЧПДП-3, развитый Дьюаром (погрешность в длинах связей $\sim 0,002$ нм, в углах $\sim 2-3^\circ$, в энергиях атомизации и активации 20 кДж/моль [к-36]).

Другой путь, который стал возможен благодаря применению современных ЭЦВМ, состоит в точном вычислении всех интегралов, входящих в решение (расчеты *ab initio**, или *неэмпирические расчеты*). Большие успехи достигнуты для молекулы H_2 (см. § 30) и многих других двухатомных молекул, а также для несколько более сложных систем [16], [к-37], [к-48]. В СССР активно работают в этой области исследовательские группы Н. Г. Рамбиди и Н. Ф. Степанова, О. П. Чаркина, Д. А. Жоголева, В. И. Барановского, Ю. А. Кругляка и др.

Расчеты, выполненные в последние годы, важны тем, что они подтвердили основные идеи, на которых базируется теория химической связи, и прояснили многие детали химического взаимодействия. Поэтому остановимся на них несколько подробнее.

Волновые функции. При расчетах *ab initio* используются сложные и гибкие волновые функции, в большинстве своем построенные по методу МО ЛКАО. Поэтому будем в дальнейшем иметь в виду такие функции, подчиняющиеся принципу Паули. При построении волновой функции можно использовать минимальный базис (т. е. минимально необходимое число атомных орбиталей, которое не может быть меньше числа занятых АО в атомах) или расширенный базис**. Обычно для построения МО по методу ЛКАО используют не функции водородоподобного атома, а близкие к ним и более удобные функции Слейтера (см. § 11), а также функции Гаусса и др. Волновая функция молекулы, отвечающая принципу Паули, строится в виде определителя, элементами которого

* *ab initio* — с самого начала (лат.).

** При расширенном базисе число интегралов, которые входят в выражение для E , сильно возрастает, так как оно пропорционально n^4 , где n — число АО базиса.

являются молекулярные спин-орбитали (см. § 30). Затем при помощи ЭЦВМ производится варьирование коэффициентов всех МО в определителе, чтобы получить молекулярную волновую функцию, удовлетворяющую минимуму энергии молекулы. Если все МО приобретают формы, наилучшие из возможных, а это достигается методом, аналогичным методу ССП для атома, молекулярная волновая функция и МО называются хартри-фоковскими или ССП-функциями. Этот метод разработан Рутаном. С избранной молекулярной волновой функцией находится минимум энергии системы, распределение электронной плотности, геометрические и другие параметры системы. Анализ расчетов, в которых базис близок к предельному хартри-фоковскому, показывает, что межъядерные расстояния получаются на 0,003—0,005 нм короче экспериментальных, частоты колебаний на 5—10% завышены [к-49].

В настоящее время получили распространение более точные, выходящие за рамки хартри-фоковских расчетов методы конфигурационного взаимодействия (КВ) и многоконфигурационный метод самосогласованного поля (МК ССП), применяемые пока для очень простых систем [6], [к-37], [к-38].

В качестве примера рассмотрим результаты расчета методом ССП для молекулы СО. Молекула СО содержит 14 электронов. Следовательно, для описания молекулы в основном состоянии нужно 7 молекулярных орбиталей. Минимальный базис будет содержать $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ АО атомов С и О. Меньше АО взять нельзя. Если взять $1s$, $2s$, $2p_z$ АО обоих атомов, то получим всего 6 молекулярных орбиталей. Брать еще $2p_x$ - и не брать $2p_y$ -АО нельзя, так как они равноценны, поэтому надо брать ту и другую АО. Итак, взяв в качестве минимального базиса по пять АО обоих атомов, получим десять МО. Семь из них в основном состоянии будут заняты электронами, три останутся свободными. Электронная конфигурация молекулы СО имеет вид $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 5\sigma^2$ (см. § 33). Каждая из σ -орбиталей в сокращенной записи (АО записаны просто символами) представлена выражением из шести членов:

$$\psi_\sigma = c_1 1s_C + c_2 2s_C + c_3 2p_{z_C} + c_4 1s_O + c_5 2s_O + c_6 2p_{z_O},$$

а каждая π -орбиталь — из двух*:

$$\psi_{\pi_x} = c_7 2p_{x_C} + c_8 2p_{x_O},$$

$$\psi_{\pi_y} = c_9 2p_{y_C} + c_{10} 2p_{y_O}.$$

Из этих МО составляется волновая функция молекулы в виде определителя (см. § 30) и варьируются коэффициенты c_i всех МО до достижения минимального значения энергии системы. Коэффициенты c_i , полученные расчетом *ab initio*, приведены в табл. 12.

Анализ их показывает, что $1\sigma_n$ -МО практически не отличается от атомной $1s$ -орбитали кислорода (так как коэффициенты при всех атомных функциях, кроме $1s_O$, близки нулю), $2\sigma_n$ — от атомной $1s$ -орбитали углерода, как и предполагалось ранее (см. § 33). Энергия электронов на этих орбиталях близка к их энергии в соответствующих атомах. Что касается

* По условиям симметрии p_x — орбиталь одного атома может комбинировать с p_x -орбиталью другого, но не с s -, p_z - и p_y -орбиталями (см. § 25).

Таблица 12. Волновая функция МО ЛКАО для основного состояния молекулы CO [16]. Конфигурация: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^4 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 5\sigma^2$. Межъядерное расстояние: $2,132$ ат. ед. = $1,128 \text{ \AA} = 1,1282 \cdot 10^{-10}$ м. Энергия молекулы: — $112,344$ ат. ед. (расч.); — $113,377$ ат. ед. (эксп.)

Молекулярная орбиталь	Коэффициенты углеродных орбиталей*					Коэффициенты кислородных орбиталей*					Энергия*** орбиталей, ат. ед.
	1s	2s	$2p_z^{**}$	$2p_x$	$2p_y$	1s	2s	$2p_z^{**}$	$2p_x$	$2p_y$	
1σ	—0,0002	0,0069	0,0063			—0,9960	—0,0202	—0,0058			—20,706
2σ	0,9964	0,0171	0,0059			—0,0002	—0,0054	—0,0007			—11,353
3σ	—0,1152	0,2401	0,1687			—0,2148	0,7588	0,2232			—1,499
4σ	0,1468	—0,5383	—0,0668			0,1263	0,6529	—0,6350			—0,732
5σ	—0,1403	0,7579	—0,5658			0,0022	0,0366	—0,4379			—0,481
6σ	—0,0916	0,9694	1,2509			0,1197	—1,1289	—0,9415			0,932
$1\pi_x$				0,4686					0,7712		—0,583
$1\pi_y$					0,4686					0,7712	—0,583
$2\pi_x$				0,9225					—0,6897		0,261
$2\pi_y$					0,9225					—0,6897	0,261

* Атомные орбитали, по Слейтеру** Положительное значение по оси z указывает направление от одного ядра к другому*** Орбитальная энергия E_i связана с определенной спин-орбиталью и состоит из: а) кинетической энергии электрона на спин-орбитали; б) потенциальной энергии притяжения между электроном на спин-орбитали и ядрами; в) потенциальной энергии отталкивания между электроном на спин-орбитали и всеми остальными электронами системы, находящимися на других спин-орбиталях.

Остальных σ -орбиталей, то, как показывает анализ коэффициентов, они в большей или меньшей мере гибридизированы: атомные орбитали $2s$ и $2p_z$ в той или иной доле участвуют в образовании третьей и всех последующих σ -орбиталей. Следовательно, гибридизация, или, точнее, смещение в МО атомных орбиталей, близких по энергии и одинаковой симметрии, — характерная черта волновых функций ЛКАО, определяемых вариационным методом. Из гибридных орбиталей нижняя $3\sigma_g$ -МО, близкая по энергии к атомной $1s$ -орбитали кислорода, несвязывающая; 4σ -орбиталь — связывающая.

Вышняя занятая орбиталь $5\sigma_g$ также гибридизирована, и основная доля ее лежит в стороне атома углерода. Что касается связывающих $1\pi_x = 1\pi_y$ -орбиталей, то видно, что они, в основном, сохраняют характер $2p_x = 2p_y$ -орбиталей кислорода. Низшая свободная МО $2\pi_x = 2\pi_y$, напротив, сосредоточена на углеродном атоме. Так детализируется картина молекулярных орбиталей, полученная ранее на основе простых соображений.

Равновесная конфигурация молекулы. При определении вариационным методом энергии молекулы E для минимума потенциальной кривой (потенциальной поверхности) одновременно определяются и ее равновесные геометрические параметры. Для двухатомной молекулы, например CO, существует один такой параметр — это равновесное межъядерное расстояние. Для молекул с небольшим числом электронов расчеты ab initio дают довольно близкое совпадение с опытом (табл. 13). Это позволяет использовать методы неэмпирического расчета для предсказания равновесных расстояний в двухатомных молекулах, когда экспериментальные данные отсутствуют.

Таблица 13. Молекулярные параметры основного состояния молекулы CO [16]

Параметр	Расчитано		Эксперимент
	с минимальным базисом	с расширенным базисом	
Молекулярная энергия, ат. ед.	—112,344	—112,786	—113,377
Ошибка в вычислении молекулярной энергии E , %	0,91	0,52	—
Энергия диссоциации, эВ	5,38	7,84	11,108
Межъядерное расстояние для минимума кривой, ат. ед.	2,182	2,081	2,132
Спектроскопические константы, см^{-1} :			
ω_e	2398,4	2431	2169,8
$\omega_e x_e$	8,989	11,69	13,289
B_e	1,8419	2,027	1,9313
α_e	0,0113	0,01525	0,0175
k^*	—	23,86	19,02
Дипольный момент, Кл·м 10^{30}	2,438	0,9252	—0,3729
Константа ядерной квадрупольной связи	—	—0,0214	0,0163
Градиент электрического поля у кислородного атома, ат. ед.	—0,15	—0,679	—0,64

* k выражена Н/см.

Энергия молекулы и энергия диссоциации. Энергия молекулы вычисляется с большой точностью. Однако точность эта не всегда достаточно для расчета энергии диссоциации, которая есть разность двух больших и близких величин — полной энергии молекулы и суммы энергий составляющих ее атомов. Поэтому небольшие ошибки в вычисленных энергиях молекул и атомов оказываются существенными при расчете энергии диссоциации. Как видно из табл. 13, для молекулы CO расчет *ab initio* с волновой функцией, построенной на расширенном базисе, дал энергию, равную —112,786 ат. ед., вместо экспериментальной —113,377 ат. ед. Ошибка невелика, всего 0,52%, но она приводит к тому, что рассчитанное значение $D_0(\text{CO}) = 7,84$ эВ ниже экспериментального $D_0(\text{CO}) = 11,108$ эВ*. Поэтому в настоящее время расчет энергии диссоциации многих простых молекул не достигает точности экспериментальных методов.

Контурные диаграммы электронной плотности. Определив вариационным методом коэффициенты волновой функции, построенной по методу ЛКАО, можно рассчитать распределение электронной плотности, и, построив контурную диаграмму, получить наглядное представление о распределении электронного заряда в молекуле и на отдельных орбиталях.

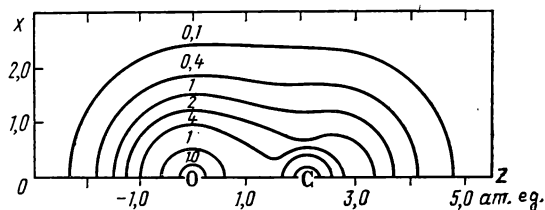


Рис. 58. Контурная диаграмма электронной плотности молекулы CO

На рис. 58 представлена контурная диаграмма электронной плотности ρ для молекулы CO и на рис. 59 — для каждой из ее орбиталей** [36]. Карты электронной плотности для отдельных орбиталей молекулы CO (рис. 59) показывают, что каждая из них простирается на всю молекулу. Этот вывод справедлив и для многоатомных систем. Важность его в том, что подтверждается делокализация молекулярных орбиталей (в отдельных случаях МО может быть частично или полностью сконцентрирована вблизи отдельных атомов или атомных групп молекулы, например 1σ -, 2σ - 5σ -МО в молекуле CO). Как видно из рис. 59, в, высшая занятая МО 5σ имеет ярко выраженный p -характер. Она в основном концентрируется около ядра углерода, и электроны на ней образуют так называемую неподеленную пару. Особенность 1π -МО (рис. 59, г) в том, что электронная плотность на ней сильно сдвинута к ядру кислорода.

* Если учесть поправки, связанные с энергией корреляции, можно получить расчетом $D_0 = 11,02$ эВ [17].

** 1 ат. ед. электронной плотности $= e/a_0^3 = 7,71 \cdot 10^{11}$ Кл/м³.

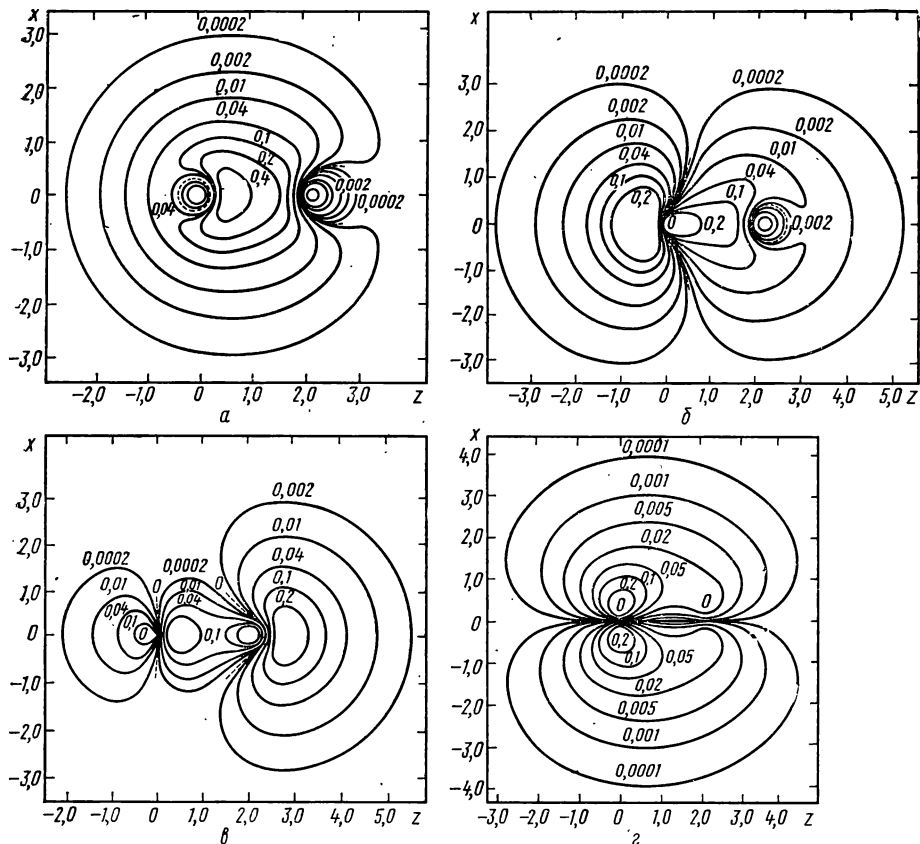


Рис. 59. Контурные диаграммы электронной плотности отдельных МО молекулы CO: а — молекулярная 3σ-орбиталь; б — молекулярная 4σ-орбиталь; в — высшая занятая молекулярная 5σ-орбиталь; г — молекулярная 1π-орбиталь

На рис. 60 представлена диаграмма разности электронной плотности $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$ для молекулы CO [16], [19]. Диаграмма такого рода хорошо иллюстрирует, насколько электронная плотность в молекуле (ρ_2) отличается от электронной плотности в гипотетической системе из атомов (ρ_1), находящихся на том же межъядерном расстоянии.

Основной вывод, сделанный при исследовании простейшей волновой функции метода ЛКАО для двухатомных молекул ($\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$), подтверждается точными расчетами: при образовании химической связи между ядрами возникает область повышенной электронной плотности, осью которой является межъядерная ось. Таким образом, повышается доверие к выводам о сущности химической связи, сделанным на основе первоначально использованных простейших волновых функций типа (26.1). Однако точный расчет вносит два существенных изменения в картину электронной плотности, полученную с использованием простой волновой функции (см. § 26): а) непосредственно у ядер электронная плот-

ность в молекуле резко падает по сравнению с плотностью в атоме; б) вдоль оси за ядрами электронная плотность повышается по сравнению с плотностью в изолированных атомах (рис. 60). Последнее не относится к молекуле N_2 , не имеющей внутренних электронов (см. рис. 40) [19].

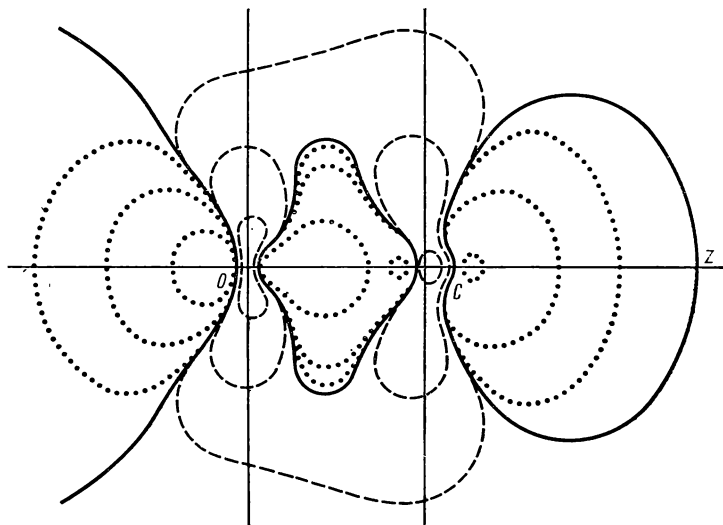


Рис. 60. Диаграмма разности электронной плотности для молекулы CO:

————— $\Delta\rho=0$; $\Delta\rho$ положительна; - - - - - $\Delta\rho$ отрицательна

На рис. 61 представлены карты электронной плотности для двухатомных молекул от Li_2 до F_2 [20]. Они показывают высокую цилиндрическую симметрию электронного облака этих молекул. Карты показывают, как диффузно электронное облако в молекуле Li_2 , отличающейся самым большим межъядерным расстоянием и самой слабой связью. Видно, как возрастает электронный заряд в межъядерной области и сокращается межъядерное расстояние в направлении от Li_2 к N_2 — молекуле с тройной связью; как уменьшается этот заряд и растет расстояние между ядрами от N_2 к F_2 по мере накопления электронов на разрыхляющих орбиталях.

Не менее поучительны карты общей электронной плотности полярных молекул ряда гидридов от LiH до NF (рис. 62) [20]. Полностью подтверждено представление о распределении зарядовой плотности в гетеронуклеарных молекулах. Исчез центр симметрии электронного облака. Преобладающая часть электронного заряда сосредоточена у более электроотрицательного атома, каким является H в LiH и F в NF . В молекуле NF частично оголенный протон втянут в почти сферическую оболочку, окружающую ядро фтора. Такой почти сферический вид контура электронной плотности указывает на близость связи к ионной.

Еще ближе к идеализированной ионной связи в молекуле LiF . Диаграмма (рис. 63) выглядит как контур двух сферических ионов Li^+ и F^- , сблизившихся на равновесное расстояние [19]. Отчетливо различие меж-

ду неполярной и сильно полярной связью проявляется в диаграммах плотностной разности ($\Delta\rho$). На рис. 64 представлена контурная $\Delta\rho$ диаграмма для двух молекул N_2 и LiF [20]. В молекуле N_2 осуществляется предельный случай неполярной ковалентной связи. В области между ядрами наблюдается увеличение электронной плотности в сравнении

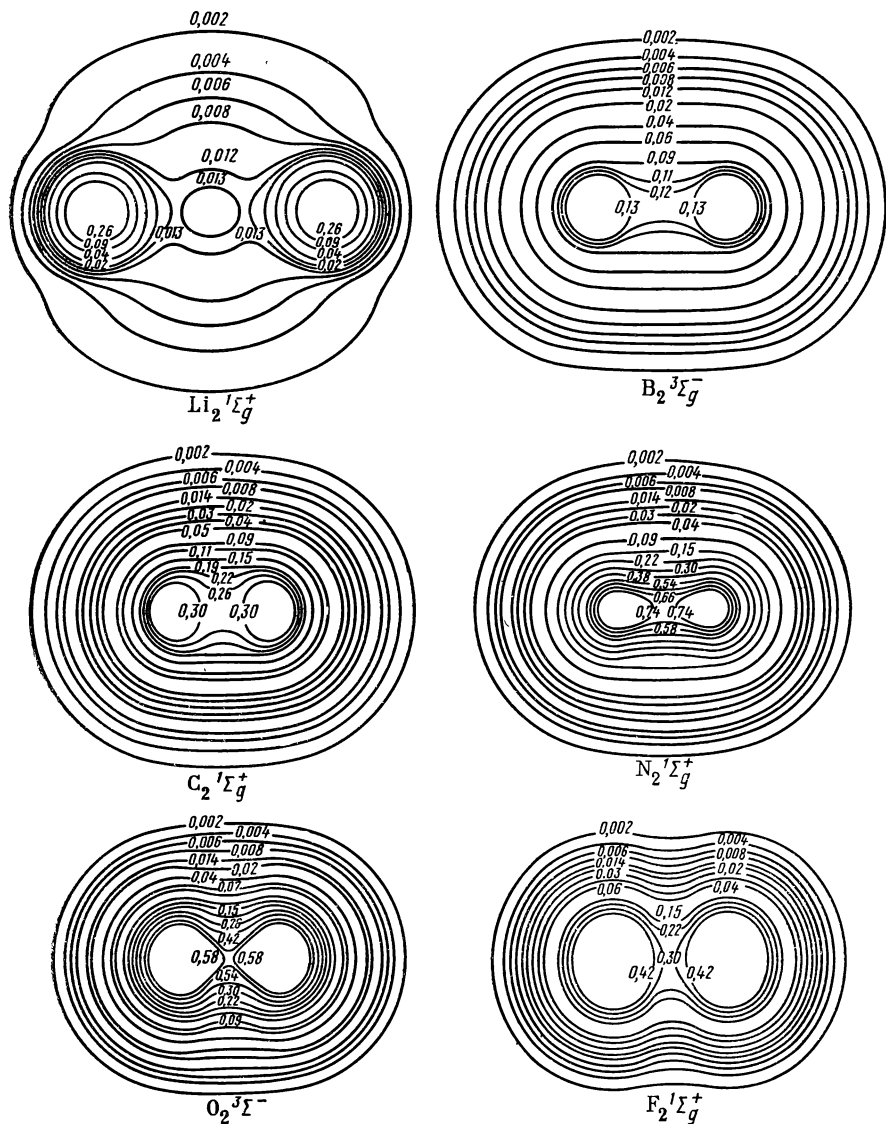


Рис. 61. Контурные диаграммы электронной плотности гомонуклеарных молекул элементов 2-го периода

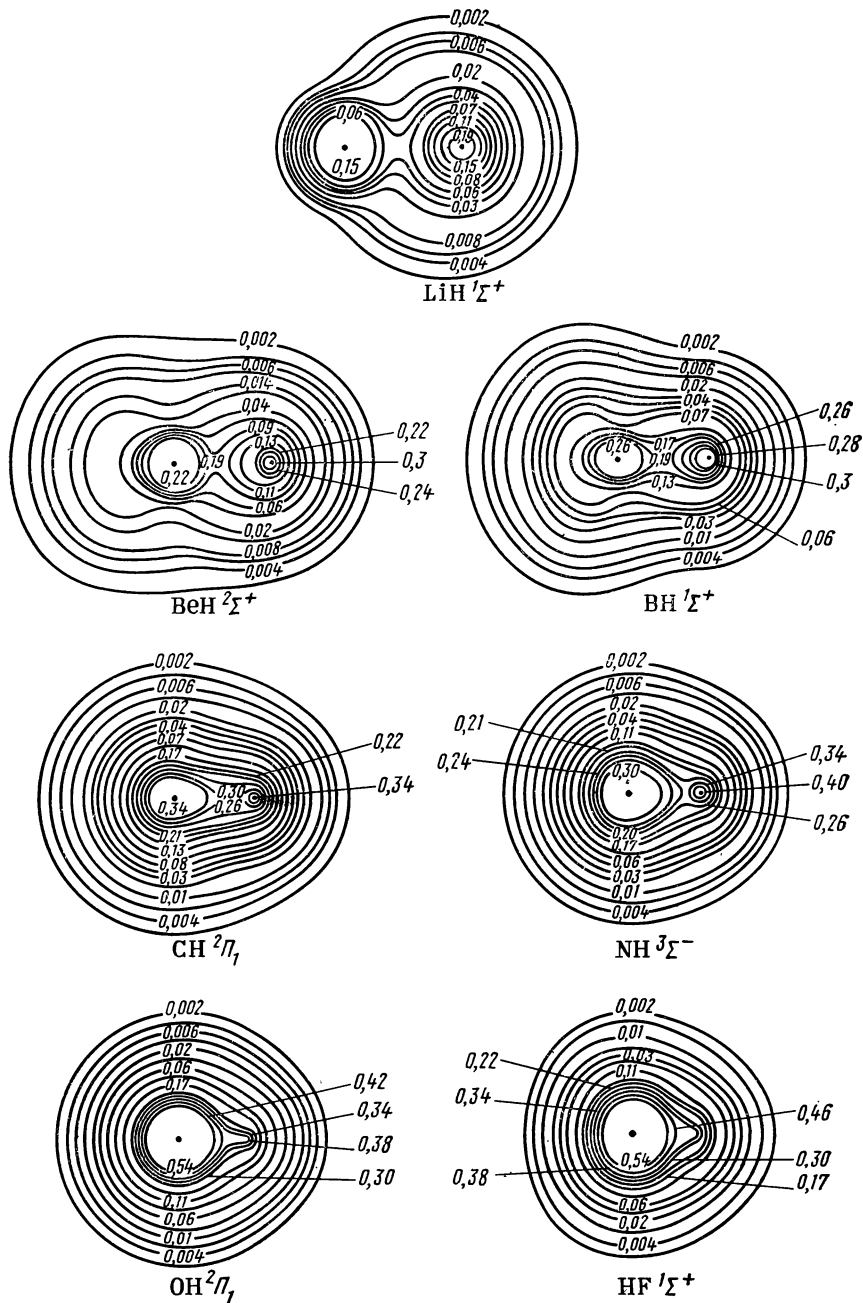


Рис.. 62. Контурные диаграммы электронной плотности молекул гидридов элементов 2-го периода

с атомным распределением. Она распределена симметрично между обоими ядрами. Это характерная черта ковалентной неполярной связи. При образовании ковалентной связи изменение электронной плотности $\Delta\rho$ нигде не превышает 10%.

В молекуле LiF область общей повышенной электронной плотности распределена резко асимметрично: сосредоточена почти целиком вокруг ядра фтора, а около ядра лития электронная плотность понизилась, произошел почти полный перенос заряда одного электрона от лития к фтору. Таким образом, молекула LiF весьма близка к идеализированной ионной молекуле Li^+F^- .

Размеры молекул. Размеры молекул не определяются межъядерным расстоянием, так как электронное облако простирается и за межъядерную область и там его плотность тоже значительна. Если принять за условную границу электронного облака молекулы контур плотности 0,002 ат. ед., то внутри него сосредоточено около 95% всего электронного заряда. Определим размеры молекулы как цилиндрического тела. Они хорошо совпадают с размерами, определенными из теории столкновений молекул в газах. Размеры молекул приведены ниже.

Молекула	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Ширина, ат. ед.	7,8	7,2	7,0	6,4	6,0	5,4
Длина, ат. ед.	8,7	9,8	8,5	8,2	7,9	7,9

Таким образом, карты электронной плотности позволяют определить размеры молекул, радикалов и ионов, чего далеко не всегда можно достичь в эксперименте.

Потенциалы ионизации молекул. Представление о верности самого понятия молекулярной орбитали может быть проверено экспериментально измерением потенциалов ионизации молекул. Потенциалы ионизации с разных орбиталей можно определить методом фотоэлектронной спектроскопии [к-7]. В то же время по теореме Купменса (см. § 24) орбитальные энергии E_i приближенно равны потенциалам ионизации ПИ_i с этих орбиталей. Сравнение E_i (см. табл. 12) и ПИ_i (табл. 14) убеждает в правильности теории молекулярных орбиталей.

Таблица 14.
Потенциалы ионизации молекулы CO (расширенный базис)

Молекулярная орбиталь	ПИ, эВ	
	вычисл.	эксп.
5 σ	13,79	14,01
1 π	16,66	16,58
4 σ	20,68	19,70

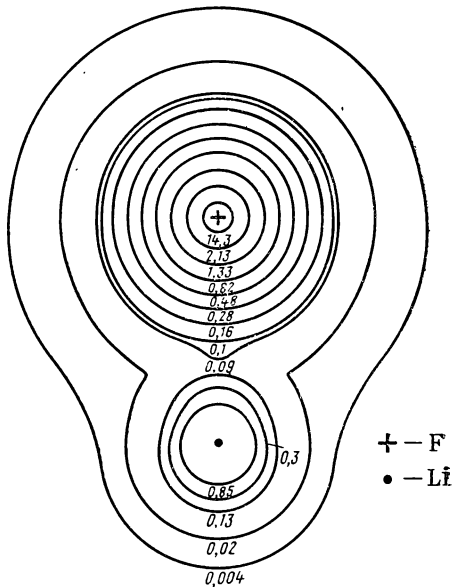


Рис. 63. Контурная диаграмма электронной плотности молекулы LiF

+ — F
• — Li

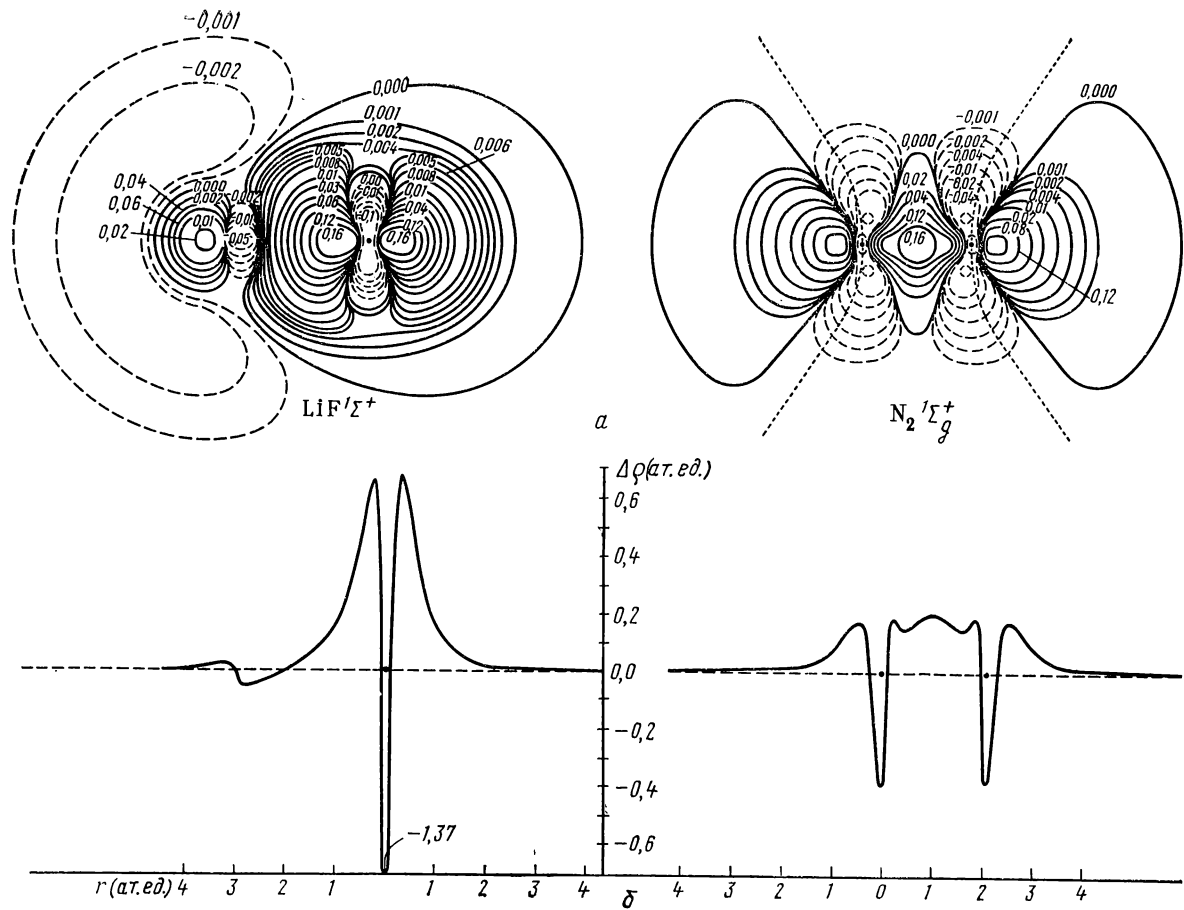


Рис. 64. Диаграмма разности электронной плотности для молекул LiF и N_2 (а) и ее профиль (б). Сплошные и пунктирные контуры — положительные и отрицательные значения $\Delta\rho$ соответственно

Электрические дипольные моменты. Для вычисления дипольного момента надо, согласно Малликену [8], рассчитать заряды на атомах из распределения связывающей электронной плотности в молекуле. Тогда $\mu = q r_e$. Однако не всегда получаются хорошие результаты, так как часто надо еще учесть нарушение локальной симметрии в результате гибридизации молекулярных несвязывающих орбиталей. Для ионных молекул (LiCl, LiF и др.), обладающих большими дипольными моментами, погрешность в расчетах дипольных моментов в хартри-фоковском пределе невелика ($\sim 0,3 - 0,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), но для ковалентных, таких, как CO, SiO, она может достигать и $1,5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, т. е. сравнима с величиной дипольного момента.

Дипольный момент значительно чувствительней к выбору волновой функции, чем энергия. Поэтому функция, с которой получается хорошее значение энергии молекулы, может быть недостаточной для расчета дипольного момента и ее следует улучшать. Для простейших молекул гидридов дипольные моменты вычислены методами ССП и МК ССП в хорошем согласии с опытом (табл. 15) [к-37]. Согласно Малликену, «... это служит хорошим примером того, что молекулярные свойства, а особенно свойства радикалов, во многих все чаще встречающихся случаях легче рассчитать теоретически, чем найти экспериментально» [5].

Глава VII. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ С ИОННОЙ СВЯЗЬЮ

§ 39. Ионная связь

Химическая связь, образованная атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности, приобретает все черты ионной связи, как в молекулах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (MeX и MeX_2). Это подтверждает и квантовомеханический расчет для LiF (см. § 38). В реальных молекулах нет двух ионов с автономными сферическими оболочками, но картина распределения зарядового облака очень близка к той, которая наблюдалась бы в идеальной ионной молекуле (см. рис. 63). В этом смысле будем далее называть эти молекулы ионными, а химическую связь, существующую в них, — ионной связью*. Молекулы галогенидов щелочных металлов MeX служат классическим примером ионных молекул. На основе представления о ионах в молекуле можно построить модель для расчета ее свойств. Разные варианты такой ионной модели проверены на молекулах MeX . Наиболее простая модель — модель сферических ионов — объясняет ионную связь исходя из следующего:

Т а б л и ц а 15. Электрический дипольный момент

Молекула	$\mu_{\text{выч}} \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\mu_{\text{эксп}} \cdot 10^{30}$, Кл·м
LiH	—19,68*	—19,65*
CH	4,84	4,87
OH	5,494	5,544
NF	6,059	6,099435
HCl	3,721	3,7027

* Отрицательный знак дипольного момента отвечает случаю, когда положительный полюс диполя ближе к более тяжелому ядру.

* Это же относится и к кристаллам MeX .

Таблица 16. Первые потенциалы ионизации щелочных и щелочноземельных металлов и сродство галогенов и кислорода к электрону

Атом	ПИ, эВ	Атом	ПИ, эВ	Атом	СЭ, эВ
Li	5,39178	Be	9,3227	O	1,465
Na	5,13915	Mg	7,64607	F	3,339
K	4,34070	Ca	6,11308	Cl	3,614
Rb	4,17719	Sr	5,69410	Br	3,363
Cs	3,89397	Ba	5,21140	I	3,061

1. Единственный внешний электрон атома щелочного металла движется над замкнутой сферической s^2p^6 -оболочкой остова. Потенциал ионизации ПИ (Me) невелик, что облегчает отрыв внешнего электрона и образование иона Me^+ . Внешний s^2p^5 -электронный слой атома галогена имеет тенденцию к захвату одного электрона и образованию иона

X^- с s^2p^6 -оболочкой, на что указывает высокое значение сродства атома галогена к электрону (табл. 16) [к-2]. При сближении атомов Me и X возможен переход электрона от Me к X с образованием сферически симметричных ионов Me^+ и X^-* . Такой переход всегда требует затраты энергии, равной ПИ (Me) — СЭ (X).

Последняя компенсируется энергией электростатического притяжения ионов, значительно превышающей затрату на ионизацию атомов, и это обеспечивает стабильность молекулы.

2. Электростатические силы притяжения между ионами Me^+ и X^- не приводят к их слиянию, как было бы, будь ионы точечными зарядами. От слияния их удерживают квантовомеханические силы отталкивания между заполненными электронными оболочками ионов (см. § 36). Баланс сил притяжения и отталкивания определяет равновесное расстояние r_e , на котором находятся центры сферических ионов в молекуле и которому отвечает минимальное значение ее энергии.

Исходя из такой модели, можно найти зависимость энергии взаимодействия ионов от расстояния R между их центрами и построить потенциальную кривую. Если заряды положительного и отрицательного ионов равны соответственно $+Z$ и $-Z$ (ат. ед.), то, согласно закону Кулона, энергия их электростатического притяжения равна $-(Z_1 Z_2 e^2)/R$ и для однозарядных ионов Me^+ и X^- составляет $-(e^2/R)**$. Зависимость энергии отталкивания от расстояния можно приближенно выразить (аппроксимировать) величиной $Ae^{-R/\rho}$, где A и ρ — определяемые на основе опыта коэффициенты; A имеет размерность энергии, а ρ — размерность длины.

Энергия взаимодействия ионов рассчитывается по формуле

$$W = -(Z_1 Z_2 e^2 / R) + Ae^{-(R/\rho)} \quad (39.1)$$

или для однозарядных ионов Me^+ и X^-

$$W = -(e^2 / R) + Ae^{-(R/\rho)}. \quad (39.2)$$

Зависимость энергии от расстояния, отвечающая (39.2), представлена на рис. 65. Потенциальная кривая отражает результат действия в ионной молекуле кулоновских сил притяжения и квантовомеханических сил

* Внешний слой оболочки ионов Li^+ и H^- — $1s^2$.

** В системе СИ в знаменатель входит также множитель $4\pi\epsilon_0$.

отталкивания. Кулоновские силы — далекодействующие, они спадают медленно, обратно пропорционально квадрату расстояния, квантовомеханические силы отталкивания — короткодействующие, они быстро спадают с расстоянием. Минимум энергии системы отвечает состоянию равновесия. В этом состоянии равнодействующая сил притяжения и отталкивания равна нулю. Потенциальная кривая реальной ионной молекулы несколько отличается от приведенной на рис. 65. Функция (39.2) лучше всего передает истинный ход потенциальной кривой в области минимума. Ценность модели молекулы из сферических ионов может быть проверена вычислением равновесных характеристик, например энергии диссоциации молекулы. Согласно (39.2) при $R = \infty$ $W = W_\infty = 0$. Это значение служит началом отсчета потенциальной энергии. В точке при $R = r_e$ энергия системы W_e минимальна. Величину W_e называют энергией ионной связи. Энергия диссоциации молекулы на ионы $D_e^{\text{ион}}$ равна энергии ионной связи с обратным знаком:

$$D_e^{\text{ион}} = W_\infty - W_e = 0 - W_e = -W_e. \quad (39.3)$$

Для вычисления W_e надо знать $R = r_e$, A и ρ . Если r_e известно*, то для нахождения W_e нужно помимо (39.2) иметь еще два уравнения, чтобы определить также A и ρ . Одно из них — условие минимума потенциальной кривой:

$$\left[\frac{dW}{dR} \right]_{R=r_e} = 0. \quad (39.4)$$

Дифференцируя (39.2) по R и подставляя $R = r_e$, находим

$$Ae^{-r_e/\rho} = \frac{e^2}{r_e^2} \rho. \quad (39.5)$$

Подставляя (39.5) в выражение (39.2), имеем при $R = r_e$

$$W_e = -\frac{e^2}{r_e} + \frac{e^2 \rho}{r_e^2} = -\frac{e^2}{r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right). \quad (39.6)$$

Величина ρ находится из еще одного условия минимума:

$$\left[\frac{\partial^2 W}{\partial R^2} \right]_{R=r_e} = k_e, \quad (39.7)$$

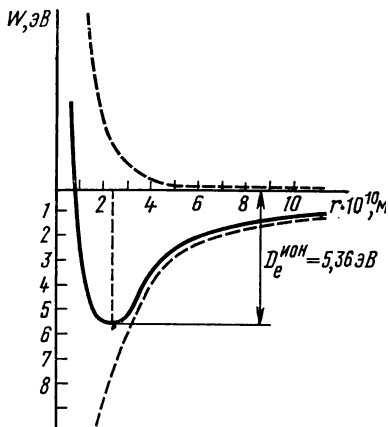


Рис. 65. Потенциальная функция ионной молекулы NaCl. В качестве нуля отсчета выбрана энергия не взаимодействующих ионов

* Для всех молекул MeX значения r_e измерены с высокой точностью.

где k_e — константа квазиупругой силы молекулы*. Отсюда и из (39.2)

$$\rho = \frac{e^2/r_e^3}{k_e + 2e^2/r_e^3} \quad (39.8)$$

Зная r_e и k_e , можно рассчитать W_e . Например, для молекулы NaCl $r_e = 2,3606 \text{ \AA}$ и $k_e = 1,086 \text{ мдин/\AA}$. По (39.8) находим $\rho = 0,29 \text{ \AA}$ и по (39.6) получаем $W_e = -8,58 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Отсюда $D_e^{\text{ион}} = 8,58 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 5,36 \text{ эВ}$. Энергию диссоциации молекулы на нейтральные атомы D_e можно вычислить исходя из термохимического цикла (рис. 66), согласно которому

$$D_e = D_e^{\text{ион}} - [\text{ПИ}(\text{Me}) - \text{СЭ}(\text{X})]. \quad (39.9)$$

Величина $[\text{ПИ}(\text{Me}) - \text{СЭ}(\text{X})]$ положительна для всех без исключения галогенов и согласно (39.9) $D_e < D_e^{\text{ион}}$. Поэтому ионные молекулы в основном состоянии всегда диссоциируют на атомы, а не на ионы. Ионная модель позволяет рассчитать энергию диссоциации молекулы на атомы по (39.9). Например, для NaCl $[\text{ПИ}(\text{Na}) - \text{СЭ}(\text{Cl})] = 1,53 \text{ эВ}$, откуда $D_e = 5,36 - 1,53 = 3,83 \text{ эВ}$. Опыт дает $D_e(\text{NaCl}) = 4,23 \text{ эВ}$. Согласие надо считать весьма удовлетворительным для такой грубой модели, как модель сферических ионов. Рассмотренная модель сферических ионов позволяет выполнять расчеты и других молекулярных параметров помимо энергии диссоциации.

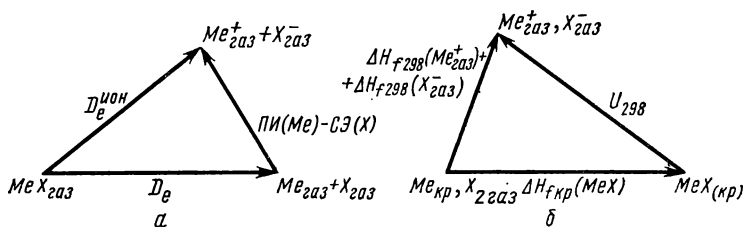


Рис. 66. Термохимические циклы для расчета:

а — энергии диссоциации двухатомной молекулы на атомы по энергии ионной связи; *б* — энергии ионной кристаллической решетки

Говоря о сферических ионах, часто используют понятие «радиус иона». Надо четко представлять себе, что скрывается за этим понятием. Как и в любом атоме, плотность электронного облака иона спадает до нуля только на бесконечности, хотя практически уже на расстоянии $3-5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ($3-5 \text{ \AA}$) она неотличима от нуля. Поэтому строго определенного радиуса у иона, как и у атома, нет и быть не может, и, естественно, эта величина физическими опытами не может быть установлена. Радиус иона — понятие условное, но удобное в ряде случаев. На опыте измеряется межъядерное расстояние. Можно условно разделить это

* Константы k_e вычисляются через частоты колебаний ω_e (§ 18). Найдя ρ , по (39.5) рассчитываем A . Константы A и ρ можно рассчитать также из экспериментальных данных о столкновениях атомов благородных газов, изоэлектронных с ионами Me^+ и X^- .

расстояние r_e на две части, назвав одну из них радиусом катиона r_+ , другую — радиусом аниона r_- :

$$r_e = r_+ + r_- . \quad (39.10)$$

Деление на две части производят исходя из определенных предположений. Например, полагая для двух изоэлектронных ионов, к примеру K^+ и Cl^- , что чем больше эффективный заряд ядра, тем концентрированное около него электронное облако, тем меньше его радиус:

$$(r_+/r_-) = (Z_{\text{эфф}}(-)/Z_{\text{эфф}}(+))^* . \quad (39.11)$$

Зная $r_e(KCl) = 2,667 \cdot 10^{-10}$ м (2,667 Å) и определив $Z_{\text{эфф}}(K^+) = 8,20$ и $Z_{\text{эфф}}(Cl^-) = 6,06$ (см. § 11), находим $r(K^+) = 1,132 \cdot 10^{-10}$ м (1,132 Å) и $r(Cl^-) = 1,534 \cdot 10^{-10}$ м (1,534 Å). Исходя из (39.11) и принципа аддитивности, т. е. из (39.10), находим радиусы других ионов, например $r(Na^+)$ и $r(F^-)$ из $r_e(NaF)$. Теперь из $r(Na^+)$ и $r(Cl^-)$ можно найти $r_e(NaCl)$. Такая система радиусов ионов в молекулах ранее использовалась для расчета межъядерных расстояний в молекулах MeX . В настоящее время эти расстояния установлены экспериментально. Значительно шире используется химиками система ионных радиусов для расчета свойств кристаллов (так называемые кристаллохимические радиусы).

Модель сферических ионов является грубым приближением. Это видно, например, при расчете с ее помощью дипольных моментов молекул. Считая точки расположения ядер центрами электрических зарядов ионов и тем самым полюсами диполя, можно вычислить дипольный момент для идеальной ионной молекулы MeX :

$$\mu = r_e e . \quad (39.12)$$

Для молекулы $NaCl$ имеем $r_e(NaCl) = 2,3606 \cdot 10^{-10}$ м, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл, откуда $\mu = 37,7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (11,3 Д), в то время как эксперимент дает $\mu(NaCl) = 30,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (9,0020 Д). Расхождение объясняется тем, что в действительности полный перенос заряда от Me к X не осуществляется.

Учесть этот неполный перенос заряда в рамках классических (неквантовых) представлений частично можно, введя представление о взаимной поляризации ионов (так называемую модель молекулы с поляризующимися ионами). В молекуле каждый из ионов под влиянием другого поляризуется, и в каждом из них возникает индуцированный диполь (рис. 67), величина которого зависит от поляризуемости иона α_i . Оба индуцированных дипольных момента ионов μ_1 и μ_2 имеют одно направление, противоположное направлению основного дипольного момента, создаваемого зарядами ионов $\mu_{\text{осн}} = r_e e$. Результирующий дипольный момент молекулы

$$\mu = \mu_{\text{осн}} - (\mu_1 + \mu_2) = er_e - (\mu_1 + \mu_2) = er_e \left(1 - \frac{\mu_1 + \mu_2}{er_e} \right)$$

* Условия (39.10) и (39.11) были использованы Полингом для расчета радиусов ионов в кристаллах (так называемые «радиусы Полинга»).

оказывается меньше произведения er_e , что согласуется с опытом. Дипольные моменты μ_1 и μ_2 можно выразить через поляризуемости катиона α_1 и аниона α_2 :

$$\mu = er_e \left[1 - \frac{r_e^3 (\alpha_1 + \alpha_2) + 4\alpha_1 \alpha_2}{r_e^6 - 4\alpha_1 \alpha_2} \right] \quad (39.13)$$

Поляризуемость ионов (табл. 17) находят по (39.13) и точным значениям μ некоторых молекул [22], из рефракции растворов и кристаллов [23], квантовомеханическим расчетом [24]. Расчет μ по (39.13) дает для NaCl $\mu = 30,6 \cdot 10^{-30}$ Клм (9,168 Д), что хорошо согласуется с опытом ($30,1 \cdot 10^{-30}$ Клм).

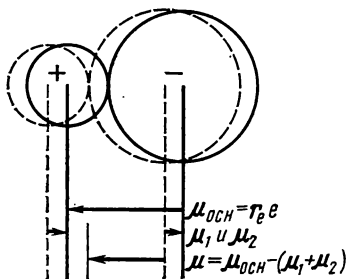


Рис. 67. Поляризация ионов в молекуле и результирующий дипольный момент ионов:

$\bar{\mu}_{осн} = r_e e$ — основной диполь; $\bar{\mu}_1$ и $\bar{\mu}_2$ — диполи, индуцированные в ионах; $\bar{\mu} = \bar{\mu}_{осн} - (\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2)$ — результирующий диполь, наблюдаемый в эксперименте

Учет поляризации ионов улучшает результаты расчета и других молекулярных констант, помимо дипольного момента, в частности энергии диссоциации молекулы. Потенциальная функция для молекул MeX на основе модели с поляризующими ионами предложена Борном и Гейзенбергом (1924), развита далее С. Я. Пешежемским [25] и Риттнером [26]. Потенциальная функция (39.2) для молекулы с поляризующимися однозарядными ионами принимает вид

$$W = -\frac{e^2}{r} - \frac{(\alpha_1 + \alpha_2) e^2}{2r^4} - \frac{2e^2 \alpha_1 \alpha_2}{r^7} - \frac{C}{r^6} + Ae^{-\rho/r} \quad (39.14)$$

Первый член формулы (39.14) отвечает взаимодействию заряд — заряд двух ионов; сумма второго и третьего — взаимодействию ионов с индуцированными диполями и этих диполей друг с другом. Сюда же вклю-

Таблица 17. Поляризуемости свободных ионов (по Полингу) и ионов в молекулах [22] и в кристаллах [23]

Ион	$\alpha \cdot 10^{-30}, \text{м}^3$			Ион	$\alpha \cdot 10^{-30}, \text{м}^3$		
	свободный	в молекуле	в кристалле		свободный	в молекуле	в кристалле
Li ⁺	0,029	0,03	0,03	H ⁻		0,879	
Na ⁺	0,179	0,221	0,41	F ⁻	1,04	0,546	0,64
K ⁺	0,830	0,998	1,33	Cl ⁻	3,66	2,123	2,96
Rb ⁺	1,40	1,343	1,98	Br ⁻	4,77	3,020	4,16
Cs ⁺	2,42	2,700	3,34	I ⁻	7,10	4,745	6,43
				O ⁻		0,993	

чена затрата энергии, нужной для образования диполей; ван-дер-ваальсово взаимодействие ионов учтено четвертым членом, где C — константа Лондона; последний член аппроксимирует энергию отталкивания. Средняя величина коэффициента отталкивания $\rho_{MeX} = 0,34 \cdot 10^{-10}$ м ($0,34 \text{ \AA}$): Расчет для NaCl по (39.14) и (39.9) дает $D_0 = 4,27$ эВ при экспериментальной $D_0 = 4,23$ эВ.

Как показывают приведенные результаты, модель молекулы с поляризуемыми ионами позволяет на основе электростатических представлений приближенно учесть распределение электронного заряда в молекулах MeX. Ее можно использовать для расчета свойств галогенидов тех металлов, ПИ которых не превышает 6—7 эВ. Ионная модель такого вида успешно применялась для расчета свойств двухатомных молекул галогенидов щелочноземельных металлов и металлов третьей группы, димерных молекул Me_2X_2 , Me_3X_3 и др. [37]. Она оказалась тем более полезной, что точные квантовомеханические расчеты ab initio для таких многоэлектронных систем, как Cs_2Cl_2 и т. п., невозможны в настоящее время.

Но насколько хорошо полученная с ионной моделью потенциальная кривая описывает процесс диссоциации? Если молекула MeX в основном состоянии диссоциирует на атомы, а не на ионы, значит, система из атомов на бесконечном расстоянии устойчивее системы из ионов. Истинная кривая потенциальной энергии должна приводить к атомам, как продуктам диссоциации, а не к ионам, как кривая на рис. 65. Рассмотрим рис. 68, а. На нем изображены две кривые потенциальной энергии для

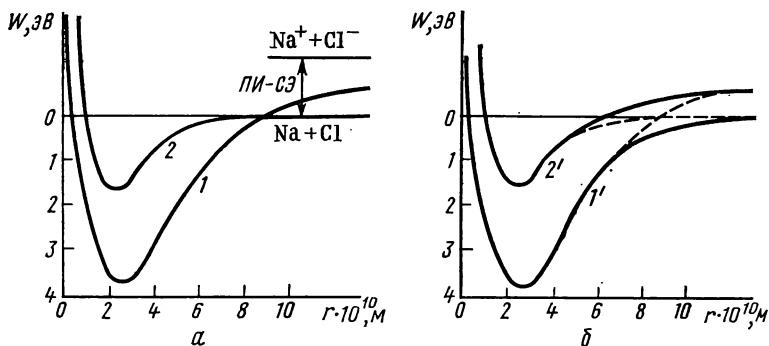


Рис. 68. Кривые потенциальной энергии гипотетических ионного и ковалентного состояний молекулы NaCl (а). Истинные кривые потенциальной энергии молекулы NaCl (б)

молекулы NaCl: кривая 1 для гипотетической идеальной ионной молекулы, продуктами диссоциации которой являются ионы [рассчитана по (39.2)]; кривая 2 для гипотетической ковалентной молекулы, диссоциирующей на атомы (рассчитана по формуле Морзе). На больших расстояниях «ионная кривая» лежит выше «ковалентной», и на бесконечности разность энергии между ними становится равной ПИ (Na)—СЭ(Cl) = 1,38 эВ. Здесь состояние атомное устойчивее ионного. На расстоянии около 10^{-10} м кривые пересекаются, и на меньшем расстоянии

«ионная» кривая лежит ниже атомной, т. е. состояние ионной молекулы становится более устойчивым. В обоих гипотетических молекулах спины всех электронов попарно скомпенсированы, и электронный терм один и тот же ${}^1\Sigma_g^+$.

Однако, как следует из квантовой механики, потенциальные кривые одной молекулы, отвечающие состояниям одинаковой симметрии, не пересекаются («*принцип непересекаемости*»), и истинные потенциальные кривые двух состояний имеют форму, приведенную на рис. 68, б. Кривая I' описывает основное состояние молекулы NaCl, диссоциирующей на атомы. Почему именно такой вид имеет кривая, трудно понять. При медленном (так называемом «*адиабатическом*») сближении атомов натрия и хлора, следуя по этой кривой, система все время избирает путь наименьшей энергии, т. е. наибольшей устойчивости. От бесконечности до области вблизи точки «пересечения» взаимодействие атомов носит в основном «ковалентный» характер, левее этой области электронная плотность успевает перераспределиться так, что реализуется взаимодействие, близкое к ионному. Истинная потенциальная кривая вблизи равновесного расстояния очень близка к кривой идеальной ионной молекулы, это объясняет удачный расчет на основе ионной модели ряда молекулярных параметров.

Кривая $2'$ относится к реальному, но уже возбужденному состоянию молекулы NaCl, продуктами диссоциации при котором будут ионы Na^+ и Cl^- . Таким образом, кривая основного состояния I' , как принято говорить, «коррелирует с атомными продуктами диссоциации», а кривая возбужденного состояния $2'$ — с ионными.

Ненасыщаемость ионной связи. Образование димерных молекул и кристаллов. Важнейшей особенностью ионной связи является ее ненасыщаемость. Поле, создаваемое ионом, имеет сферическую симметрию, и все находящиеся в этом поле другие ионы испытывают его действие. В результате оказывается возможным образование из двух молекул MeX димерной молекулы Me_2X_2 , как, например, в парах над кристаллами фторида лития. Молекулы димера имеют структуру плоского ромба, близкого к квадрату. Как показывает несложный расчет, образование из двух катионов и двух анионов димерной молекулы Me_2X_2 сопровождается выделением энергии в 1,3 раза большей, чем при образовании двух молекул MeX . Таким образом, димеризация сопровождается выигрышем энергии, и при низких температурах димерная форма молекулы устойчивее мономерной*. Кроме димерных молекул в парах над галогенидами щелочных металлов могут существовать и более высокие полимерные формы, как, например, молекулы Li_3F_3 в парах над LiF . Подобная полимеризация является как бы промежуточным звеном от молекулы *к кристаллу MeX .

Следствие ненасыщаемости ионной связи ион в кристалле, например катион Me^+ , может взаимодействовать одновременно с несколькими ионами противоположного знака. Число их будет зависеть от протя-

* Устойчивость определяется изменением энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. При низких температурах $\Delta G \approx \Delta H$, и энергетический фактор является решающим. При высоких температурах рост энтропийного фактора $T\Delta S$ приводит к неустойчивости димерных форм.

женности электронных облаков данного катиона и окружающих его анионов. Каждый из этих анионов окружен соответствующим числом катионов и т. д. Ионы в кристалле образуют, таким образом, трехмерную беспредельную решетку, в узлах которой правильно чередуются катионы и анионы. Отдельных молекул в решетках солей типа KCl нет.

Кристаллические решетки ионных соединений. Решетку можно рассматривать как бесконечное повторение минимального трехмерного участка (параллелепипеда), называемого элементарной ячейкой. В соответствии с симметрией элементарной ячейки кристаллическую решетку относят к одной из семи кристаллических систем (сингоний): кубической, тетрагональной, гексагональной, тригональной, орторомбической, моноклинной и триклинной (в порядке убывания симметрии).

Ненасыщаемость и ненаправленность ионной связи приводят в большинстве ионных кристаллов к образованию структур так называемых плотнейших упаковок. Для галогенидов щелочных металлов характерны два структурных типа решетки: тип NaCl и тип CsCl (рис. 69).

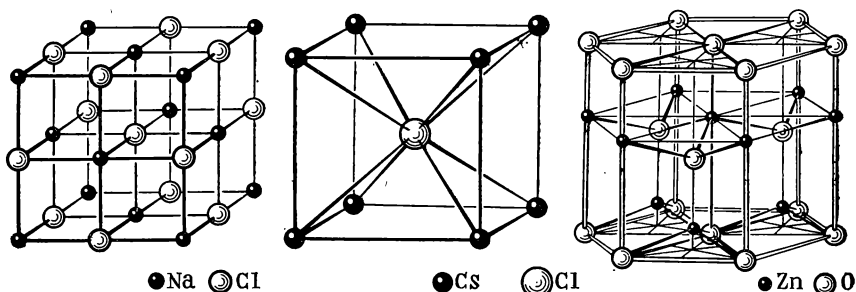


Рис. 69. Решетки структурных типов NaCl, CsCl и ZnO

По свойствам симметрии оба они относятся к кубическим решеткам. К ним же относится структурный тип сфалерита ZnS (цинковой обманки) и флюорита CaF₂. Структурный тип оксида цинка ZnO по симметрии относится к гексагональным решеткам.

Важной характеристикой структурного типа кристалла является *координационное число*; для ионных кристаллов это — число ионов противоположного знака, окружающих данный ион. В решетке NaCl (см. рис. 69) ион Na⁺ окружен шестью ионами Cl⁻ и наоборот, следовательно, координационное число (КЧ) равно шести. Для структурного типа CsCl КЧ=8 (см. рис. 69). Структурные типы ионных соединений AX₂ и X₂A характеризуют два КЧ. Так, для флюорита КЧ(Ca²⁺)=8, КЧ(F⁻)=4. Подобно тому как это сделано для двухатомных молекул, расстояние между двумя ионами в кристалле можно условно разделить на две части и назвать их радиусами катиона и аниона. Хотя радиус иона — это условная, эффективная величина, она дает представление о доле межъядерного расстояния, приходящейся на данный ион. В основу системы так называемых кристаллохимических радиусов Гольдшмидта (1928) положено представление об аддитивности межъядерных расстояний. Приняв для радиусов ионов фтора и кислорода на основе физи-

ческих представлений значения $r-(F^-) = 1,33 \cdot 10^{-10}$ м ($1,33 \text{ \AA}$) и $r-(O^{2-}) = 1,32 \cdot 10^{-10}$ м ($1,32 \text{ \AA}$), Гольдшмидт по измеренным межъядерным расстояниям вычислил радиусы остальных ионов. Используются и другие системы радиусов ионов — Полинга, Белова и Бокия и др.* Радиусы Гольдшмидта для некоторых ионов приведены в табл. 18.

Т а б л и ц а 18. Кристаллохимические радиусы некоторых ионов по Гольдшмидту

Ион	Радиус $\times 10^{10}$, м	Ион	Радиус $\times 10^{10}$, м	Ион	Радиус $\times 10^{10}$, м	Ион	Радиус $\times 10^{10}$, м	Ион	Радиус $\times 10^{10}$, м
Li ⁺	0,78	Be ²⁺	0,34						
Na ⁺	0,98	Mg ²⁺	0,78	Al ³⁺	0,57	F ⁻	1,33	O ²⁻	1,32
K ⁺	1,33	Ca ²⁺	1,06	Sc ³⁺	0,83	Cl ⁻	1,81	S ²⁻	1,74
Rb ⁺	1,49	Sr ²⁺	1,27	Y ³⁺	1,06	Br ⁻	1,96	Se ²⁻	1,91
Cs ⁺	1,65	Ba ²⁺	1,43	La ³⁺	1,22	I ⁻	2,20	Te ²⁻	2,11

Вычисленные по радиусам Гольдшмидта межъядерные расстояния в кристаллах хорошо согласуются с опытом. Это позволяет проводить расчеты для тех кристаллов, у которых эти расстояния еще не измерены. Величина ионного радиуса изменяется с изменением координационного числа. Обычно в таблицах приводятся радиусы для КЧ = 6.

Ионная связь в кристаллах. Энергия ионной кристаллической решетки. Для объяснения и предсказания свойств ионных кристаллов широко используется электростатическая теория ионной связи. Теория ионных кристаллов исходит из того, что в решетке действуют электростатические силы притяжения между разноименными ионами и отталкивания — между одноименными. Любой рассматриваемый ион в решетке непосредственно окружен противоположными, а одноименные ионы расположены за ними, и такое чередование сохраняется во всей решетке. Поэтому кулоновское притяжение разноименных ионов преобладает над кулоновским отталкиванием. Надо учесть также квантовомеханическое отталкивание заполненных электронных оболочек ионов. Однако вклад такого отталкивания невелик и практически компенсируется эффектом поляризации ионов и ван-дер-ваальсовым притяжением**. В целом энергия притяжения преобладает над энергией отталкивания и кристаллическая структура оказывается устойчивой. Расстояния между ионами в решетке определяются равновесием сил притяжения и отталкивания. Максимально устойчивой, равновесной структуре кристаллической решетки отвечает минимум энергии.

Различные физические свойства кристалла зависят от устойчивости его решетки. Мерой устойчивости считают изменение энергии в процессе распада одного моля кристалла при 0 К на бесконечно удаленные ионы в основном состоянии. Эту величину называют энергией ионной

* Приводимые часто в таблицах радиусы таких ионов, как Cl⁷⁺ или S⁶⁺, вообще не имеют физического смысла — слишком велика энергия, необходимая для отрыва семи электронов от атома хлора, чтобы такой ион образовался в кристалле. Эти радиусы следует рассматривать лишь как величины, удобные для расчета расстояния в соединениях, где атомы находятся в соответствующих степенях окисления.

** О силах Ван-дер-Ваальса см. § 49.

кристаллической решетки и обозначают $U_{\text{реш}}$. (Иногда называют энергией ионной решетки изменение энтальпии в том же процессе при 298 К). Формулу для расчета энергии ионной решетки можно вывести из следующих соображений (Борн и Майер, 1932). Для пары катион — анион энергия взаимодействия согласно формуле (39.6) равна:

$$-\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right).$$

В димерной молекуле эта величина в расчете на одну пару ионов в 1,3 раза больше (см. с. 166). При образовании бесконечной решетки выигрыш энергии еще больше и в расчете на пару ионов энергия взаимодействия равна:

$$-a' \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right),$$

где a — постоянная для данного структурного типа кристалла, константа Маделунга (см. ниже).

Структурный тип	NaCl	CsCl	ZnS (сфалерит)	CaF ₂	TiO ₂ (рутил)	CdI ₂	Al ₂ O ₃ (корунд)
Константа Маделунга	1,75	1,76	1,64	2,52	2,40	2,36	4,17

Для одного моля энергия взаимодействия ионов рассчитывается по уравнению

$$W_e = -N_A a \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right), \quad (39.15)$$

где N_A — постоянная Авогадро; r_e — равновесное расстояние в кристалле.

Энергия ионной решетки равна величине W_e с обратным знаком:

$$U_{\text{реш}} = N_A a \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_e} \left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right)^*. \quad (39.16)$$

Здесь опущены второстепенные члены, учитывающие поляризацию, ван-дер-ваальсово взаимодействие и нулевую энергию. Коэффициент ρ может быть найден из сжимаемости кристаллов. Он не отличается сколько-нибудь существенно от ρ для молекул и равен $0,338 \cdot 10^{-10}$ м (0,338 Å).

Применение формулы Борна (39.16) затруднено, если не установлен структурный тип кристалла, без чего неизвестна постоянная Маделунга. Надо знать также равновесное расстояние r_e в кристалле. В связи с этим чаще используют формулу, предложенную А. Ф. Капустинским. Как показал Капустинский, константа Маделунга зависит от числа ионов в формуле соединения Σm (для хлорида натрия $\Sigma m = 2$, для хлорида бария $\Sigma m = 3$ и т. д.). Отношение $a/\Sigma m = K$ есть величина примерно постоянная для всех ионных кристаллов ($K \approx 0,87$). Принимая также, что $r_e = r_k + r_a$, имеем вместо (39.16)

$$U = N_A \frac{K \Sigma m e^2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{\rho}{r_k + r_a}\right). \quad (39.17)$$

* В системе СИ знаменатель умножается на $4\pi\epsilon_0$.

Если принять, согласно Капустинскому, $\rho = 0,345 \cdot 10^{-10}$ м ($0,345 \text{ \AA}$) и подставить значения N_A , K и ϵ в (39.17), получим формулу Капустинского

$$U = 1201,6 \frac{Z_1 Z_2 \Sigma m}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a}\right), \quad (39.18)$$

где U — энергия ионной решетки, кДж/моль; r_k и r_a — кристаллохимические радиусы Гольдшмидта для координационного числа 6. Исходя из (39.18), Капустинский сформулировал энергетический принцип кристаллохимии ионных кристаллов: энергия кристалла и его свойства, зависящие от энергии, определяются количеством структурных единиц, их зарядами и радиусами (а в некоторых кристаллах и поляризационными свойствами ионов).

Формула Капустинского, как и формула Борна, проверяется при помощи термохимического цикла Борна — Габера:

$$U_{298, \text{реш}} = \Sigma \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{ион, газ}) - \Delta H_{f298}^{\circ}(\text{MeX, кр}). \quad (39.19)$$

Аналогично рассчитывается и $U_{0, \text{реш}}$. Разница между U_{298} и U_0 несущественна.

Для сложных по составу веществ энергия ионной решетки может быть приближенно рассчитана как сумма энергий более простых нейтральных составных частей. Например, энергия решетки анорита $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ может быть вычислена как сумма энергий решеток

$$U_{\text{реш}}(\text{CaO}) + U_{\text{реш}}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2U_{\text{реш}}(\text{SiO}_2).$$

Формула Капустинского (39.18) широко применяется в термохимии для расчета некоторых неизвестных теплот. Так, по формуле (39.19) цикла Борна — Габера можно найти теплоту образования кристалла, если известны теплоты образования ионов и энергия решетки. Последнюю легко рассчитать по уравнению Капустинского. Аналогично можно найти неизвестную теплоту образования газообразного иона и связанные с ней величины, например сродство атома к электрону. Если в узлах решетки находятся сложные ионы (ионы SO_4^{2-} в Na_2SO_4 , NH_4^+ в NH_4Cl и др.), то, пользуясь термохимическим значением энергии решетки, можно по формуле Капустинского рассчитать эффективный радиус сложного иона. Эти эффективные так называемые термохимические радиусы пригодны затем для расчета по формуле (39.18) энергии решеток, содержащих сложные ионы. Эта формула и ее модификации широко использованы в химии комплексных соединений К. Б. Яцимирским [к-8]. Зная экспериментальные теплоты растворения солей и энергии решетки по Капустинскому, можно рассчитать из термохимического цикла теплоты сольватации солей, широко используемые в теории растворов.

Энергия решетки ионного кристалла определяет целый ряд его физических свойств. Работы Борна и Капустинского создали количественную теорию решетки ионных кристаллов. Стабильность кристалла тем выше, чем выше энергия решетки. Из формул Борна и Капустинского следует, что наиболее стабильны решетки, образованные небольшими и сильно заряженными ионами. Этот вывод подтверждается сравнением свойств, зависящих от энергии решетки для ряда ионных кристаллов (твердость, температура плавления и др.).

Рассмотренная здесь теория ионных решеток Борна показывает, что представление о ионах в кристалле является хорошим приближением к действительности для солей щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов. Поэтому ею можно пользоваться для объяснения свойств этих соединений и для всевозможных расчетов. Однако чем сильнее отличается связь в кристалле от идеализированной ионной, тем менее точные результаты дают формулы Борна и Капустинского. Уже для галогенидов меди энергия решетки, рассчитанная по Борну, отличается в меньшую сторону от эксперимента на 25—58 кДж/моль.

Б. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Глава VIII. СВОЙСТВА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 40. Потенциальная поверхность. Равновесная конфигурация. Симметрия молекул

В согласии с ранее данным определением (см. § 17) многоатомная молекула — это устойчивая система из трех ядер или более и соответствующего числа электронов. Уже у линейной трехатомной молекулы АВС для описания расположения трех ядер нужны две независимые естественные координаты: $r_1(\text{A—B})$ и $r_2(\text{B—C})$, если угол АВС считать фиксированным и равным 180° . Потенциальная энергия молекулы при этом будет функцией двух указанных координат $\varepsilon(r_1, r_2)$, и эта функция изобразится поверхностью в трехмерном пространстве*. Положение минимума потенциальной поверхности определяет равновесную конфигурацию линейной трехатомной молекулы с параметрами $r_e(\text{A—B})$ и $r_e(\text{B—C})$ и уровень электронной энергии $\varepsilon(r_e) = E_{\text{ABC}}$.

Для нелинейной трехатомной и более сложной молекулы равновесная конфигурация и уровень электронной энергии определяются положением минимума на потенциальной поверхности в многомерном пространстве. Например, для молекулы НСО — это равновесные расстояния $r_e(\text{H—C})$, $r_e(\text{C—O})$ и угол $\angle \text{НСО}$ либо $r_e(\text{H—C})$, $r_e(\text{C—O})$ и $r_e(\text{H}\cdots\text{O})$. Таким образом, многоатомная молекула — это устойчивая динамическая система из ядер и электронов, равновесная конфигурация которой определяется координатами минимума ее потенциальной поверхности. Глубина минимума определяет энергию диссоциации молекулы D_e . Подобно двухатомной молекуле, для многоатомной возможно множество электронных состояний, каждое из которых описывается своей потенциальной поверхностью и соответственно своим набором равновесных параметров, если поверхность имеет минимум. Если поверхность потенциальной энергии имеет два (или более) минимума, для молекулы возможны два (или более) изомера, отличающихся параметрами равновесной конфигурации. Если минимума на потенциальной поверхности нет, электронное состояние системы нестабильно. Низшее по энергии из стабильных электронных состояний называется основным, все остальные — возбужденными состояниями. Энергия основного состояния принимается за нуль отсчета при сравнении электронных термов молекул.

При электронном возбуждении могут изменяться межъядерные расстояния и даже форма равновесной конфигурации. Обычно в возбужденном состоянии химическая связь в молекуле менее прочная — межъядерные расстояния возрастают, энергия диссоциации уменьшается. В дальнейшем, где особо не оговаривается, речь будет идти о равновесной конфигурации многоатомных молекул в основном электронном состоянии. Для равновесной конфигурации характерна в классическом (не квантовом) описании жесткая фиксация всех межъядерных расстоя-

* Потенциальная энергия молекулы складывается из энергии электронов при неподвижных ядрах и энергии отталкивания ядер (см. § 17). Эту энергию мы назвали электронной (полной) энергией $\varepsilon(r)$. В положении минимума ей отвечает единственное значение $\varepsilon(r_e) = E$ (электронный уровень E).

ний в молекуле. Но даже при 0 К ядра совершают колебания около положения равновесия. Поэтому реальная молекула не является жесткой системой. Однако у огромного большинства молекул амплитуды колебаний ядер весьма малы по сравнению с межъядерными расстояниями, и можно, пренебрегая колебаниями, рассматривать молекулы как жесткие системы («квазижесткие», или «кваситвердые» молекулы). Здесь будут рассмотрены равновесные конфигурации квазижестких молекул. Жесткие молекулы рассматриваются особо.

Уже в теории химического строения Бутлерова постулировалось (и было доказано) существование определенной последовательности химической связи атомов, которая была названа им *химическим строением*. Бутлеров в 1863 г. весьма определенно высказывался в пользу того, что развитие методов исследования в будущем позволит определить пространственное расположение атомов в молекуле, т. е. геометрическую структуру или ее строение (не путать с химическим строением!). В 1874 г. Вант-Гоффом была выдвинута стереохимическая гипотеза, согласно которой четыре водородных атома в метане (или их заместители) расположены в вершинах тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. Эта гипотеза позволила объяснить особый вид изомерии, названный оптической изомерией. Гипотеза Вант-Гоффа была подтверждена структурными исследованиями молекул и лежит в основе стереохимической теории (теории пространственного расположения атомов в молекулах) органических соединений [к-9].

Строение большого числа органических и неорганических молекул изучено различными физическими методами (спектроскопическими и дифракционными, измерением дипольных моментов и др.) [к-10], [к-50], и надежно установлены параметры их равновесных конфигураций. В настоящее время формируется стереохимия неорганических соединений.

Симметрия молекул. Молекулы принято классифицировать по строению их равновесной конфигурации, относя их к тем или иным точечным группам симметрии. При этом молекулу рассматривают как систему точечных атомов. Перемещения точек в системе, сохраняющие неизменными ее конфигурацию и свойства, называют операциями симметрии. Операции, оставляющие нетронутыми, по крайней мере, одну точку (центр тяжести), называются точечными. Для молекулярной системы точечными операциями являются операции отражения и вращения. Симметрию системы характеризуют следующие элементы:

а) плоскости симметрии, обозначаемые буквой σ . Отражение в таких плоскостях не изменяет свойств системы; операция отражения называется операцией σ ;

б) оси вращения, или оси симметрии. При повороте вокруг такой оси на $360^\circ/n$ получается конфигурация, неотличимая от первоначальной; то же будет при двойном, тройном и т. п. повороте на $360^\circ/n$. Здесь n — целое число, его называют порядком оси симметрии. Символ оси симметрии n -го порядка C_n ; так же обозначают и операцию вращения;

в) центр симметрии, обозначаемый символом i . При отражении в центре (инверсии) молекула, обладающая таким центром, преобразуется сама в себя (операция инверсии i);

г) зеркально-поворотная ось n -го порядка, обозначаемая S_n . Молекула, имеющая такую ось, преобразуется сама в себя при повороте на угол $360^\circ/n$ с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной

Т а б л и ц а 19. Группы симметрии молекул

Обозначение группы	Элементы симметрии*	Примеры
C_1	Ось первого порядка (полное отсутствие симметрии)	CHFCIBr
C_2	Ось симметрии второго порядка C_2	H_2O_2
C_s	Плоскость симметрии σ	HOCl, CHFC1 ₂
C_{2h}	Ось C_2 , горизонтальная плоскость σ_h , перпендикулярная оси, центр симметрии i	транс- N_2F_2
C_{2v}	Ось C_2 и две вертикальные плоскости σ_v , проходящие через ось	H_2O
$D_{2h} = V_h$	Три взаимно перпендикулярные плоскости σ , пересекающиеся по трем осям второго порядка C_2 , центр симметрии i	Ромбическая молекула Li_2Cl_2 , неплоская молекула Al_2Cl_6
$D_{2d} = V_d$	Зеркально-поворотная ось S_4 , две перпендикулярные к ней оси C_2 и две плоскости σ_d (диздрические), пересекающиеся по оси S_4	BeB_2H_8 , B_2F_4 , B_2Cl_4
C_{3v}	Ось C_3 , три эквивалентные плоскости симметрии σ_v	Пирамидальные молекулы NH_3 , $CHCl_3$
D_{3h}	Ось C_3 , три эквивалентные перпендикулярные к ней оси C_2 , три эквивалентные плоскости σ_v , одна плоскость σ_h	Плоские молекулы BCl_3 , BBr_3 , бипирамидальная молекула PF_5
D_{3d}	Ось S_6 , три оси C_2 , три эквивалентные плоскости σ_d , проходящие между осями C_2 через ось S_6 , центр симметрии i	Si_2H_6
D_{4h}	Ось C_4 , две эквивалентные перпендикулярные к C_4 оси C_2 , еще две такие оси, четыре попарно эквивалентные вертикальные плоскости (σ_v , σ_d), горизонтальная плоскость σ_h , центр i	Плоская молекула XeF_4
D_{5h}	Ось C_5 , пять эквивалентных перпендикулярных к ней осей C_2 , пять эквивалентных плоскостей σ_v , плоскость σ_h	Бипирамидальные молекулы IF_7 , ReF_7
D_{6h}	Ось C_6 , три эквивалентные оси C_2 , еще три эквивалентные оси C_2 , три эквивалентные плоскости σ_v , еще три эквивалентные плоскости σ_d , плоскость σ_h , центр i	Плоская молекула, правильный шестиугольник C_6H_6
T_d	Четыре эквивалентные оси третьего порядка, три эквивалентные оси S_4 , шесть эквивалентных плоскостей σ_d	Тетраэдрические молекулы CH_4 , $SiCl_4$
O_h	Четыре эквивалентные оси S_6 , три эквивалентные оси C_4 , шесть эквивалентных плоскостей σ_d , еще три эквивалентные плоскости σ_h , центр i	Октаэдрическая молекула SF_6
$C_{\infty v}$	Ось симметрии C_{∞} , бесконечное число плоскостей σ_v	Несимметричные линейные молекулы HCl, HCN
$D_{\infty h}$	Ось симметрии C_{∞} , бесконечное число плоскостей σ_v , плоскость σ_h , бесконечное число осей C_2 , центр i	Симметричные линейные молекулы H_2 , Cl_2 , CO_2 , C_3O_2

* Элемент тождества всюду опущен. Следует помнить, что число операций симметрии может быть больше числа элементов симметрии, например, для молекулы NH_3 возможны два различных вращения вокруг оси C_3 — по часовой стрелке и против нее.

оси. Зеркально-поворотная ось второго порядка эквивалентна центру симметрии ($S_2 = i$);

д) тождественный элемент симметрии, обозначаемый символом E . Им обладают все молекулы. Соответствующая операция симметрии E оставляет молекулу неизменной. Элемент тождества введен на основе чисто математических соображений*.

Симметрия молекулы тем выше, чем большим числом элементов симметрии она обладает. Совокупность всех элементов симметрии, характерных для данной конфигурации, образует точечную группу симметрии. Число групп симметрии молекул строго ограничено. Важнейшие группы симметрии молекул приведены в табл. 18 [к-11].

Рассмотрим для примера несколько типов молекул. Линейные трехатомные молекулы типа YXY (например, CO_2 , рис. 70) имеют центр

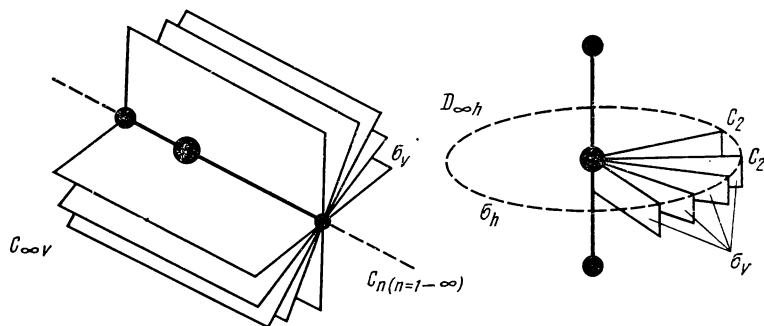


Рис. 70. Симметрия ($C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$) линейных трехатомных молекул

симметрии i , совпадающий с атомом X . Межъядерная ось является осью симметрии бесконечного порядка C_{∞} (при повороте вокруг нее на любой угол молекула совмещена сама с собой), через атом X проходит бесконечное число осей симметрии второго порядка C_2 , перпендикулярных межъядерной оси. Все они лежат в горизонтальной плоскости симметрии σ_h . Через межъядерную ось C_{∞} можно провести бесчисленное множество плоскостей симметрии σ_v . По совокупности возможных операций симметрии линейные молекулы YXY (CO_2 и др.) относятся к уже знакомой нам точечной группе симметрии $D_{\infty h}$, к которой принадлежит и молекула H_2 , а также все линейные молекулы, имеющие центр симметрии, например $HC \equiv CH$. Линейные молекулы, не имеющие центра симметрии, например HCN , относятся к точечной группе симметрии $C_{\infty v}$, так же как и гетеронуклеарные двухатомные молекулы CO , NF и др. Число элементов симметрии у линейных молекул $D_{\infty h}$ больше, чем у молекул $C_{\infty h}$, поэтому первые обладают более высокой симметрией, чем вторые. Нелинейные трехатомные молекулы XYZ (например, HCO) относятся к группе C_s . Они имеют только один элемент симмет-

* При изучении кристаллов вводят еще одну операцию — трансляцию. Группы симметрии в этом случае называют пространственными. Анализ и классификация групп симметрии кристаллов впервые выполнены Е. С. Федоровым (1890) и имели основополагающее значение для теории строения.

рии — плоскость, в которой лежат все три ядра. Нелинейные трехатомные молекулы YXY (например, H_2O , рис. 71) относятся к группе C_{2v} . Они имеют ось второго порядка C_2 , проходящую через атом X и лежащую в плоскости рисунка. Последняя является плоскостью симметрии, при отражении которой молекула совмещается сама с собой. Вторая плоскость симметрии проходит перпендикулярно ей через ось C_2 . Так как обе плоскости включают в себя вертикальную ось C_2 (ось z), их обозначают как σ_v^{xz} и σ_v^{yz} .

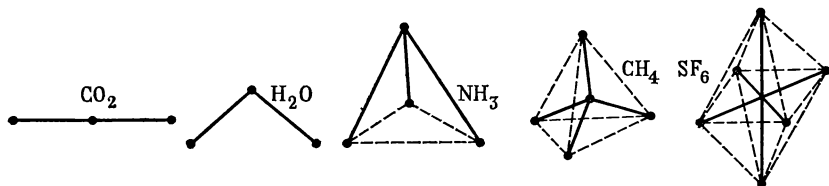


Рис. 71. Равновесные конфигурации простейших многоатомных молекул

Молекулы XY_3 пирамидальные, относятся к группе C_{3v} (например, NH_3), имеют ось третьего порядка C_3 , проходящую через вершину пирамиды перпендикулярно основанию, и три плоскости симметрии, проходящие через ось C_3 и ребра пирамиды XY . Так как они включают вертикальную ось C_3 (ось z), их обозначают как σ_v .

Молекулы XY_3 плоские (группа D_{3h}), аналогичные BF_3 , имеют помимо элементов симметрии, перечисленных для молекулы аммиака, еще горизонтальную плоскость симметрии σ_h , в которой лежат все четыре ядра и три оси симметрии второго порядка C_2 , проходящие через ядро X и одно из ядер Y . К точечной группе симметрии D_{3h} относятся конфигурации бипирамиды XY_5 (например, молекул PF_5 и AsF_5).

Тетраэдрические молекулы XY_4 (группа T_d), подобные молекуле CH_4 , весьма богаты элементами симметрии. Среди них встречаются так называемые диэдрические плоскости σ_d , которые включают главную ось C_n , но не перпендикулярные к ней оси C_2 . Еще более богата элементами симметрии точечная группа O_h , к которой относятся октаэдрические молекулы UF_6 и SF_6 (рис. 72). Особо важно наличие здесь центра симметрии i и горизонтальной плоскости, которых нет у тетраэдрических молекул T_d . Группы T_d и O_h относятся к кубическим точечным группам, для которых характерно присутствие более чем одной оси C_n , где $n > 2$. Для обозначения точечных групп здесь использована номенклатура Шенфлиса: C_n означает, что в молекуле есть ось симметрии n -го порядка; D_n — помимо оси C_n молекула содержит n осей второго порядка, направленных перпендикулярно оси C_n , причем все углы между осями второго порядка равны; T — тетраэдрические молекулы, O — октаэдрические молекулы. Символы v , h и d указывают на существование вертикальной, горизонтальной и диэдрической плоскостей симметрии соответственно. В кристаллографии используют чаще номенклатуру Германа — Могена*. Важной характеристикой симметрии мо-

* Для начального знакомства с теорией симметрии молекул и кристаллов полезна книга [к-12], а также [к-13].

лекулы служит число симметрии σ — общее число независимых перестановок идентичных атомов (или групп) в молекуле, которое можно осуществить вращением жесткой молекулы как целого*: Числа симметрии для отдельных групп приведены в табл. 19 [к-14]. Чем выше σ , тем больше элементов симметрии в молекуле, тем больше выполняется с ней операций симметрии. От симметрии молекул зависят многие ее свойства и термодинамические свойства вещества. Само число симметрии σ определяет связанный с симметрией молекулы вклад в энтропию газа ($-R \ln \sigma$). Этот вклад может быть весьма значительным для молекулы с внутренним вращением фрагментов.

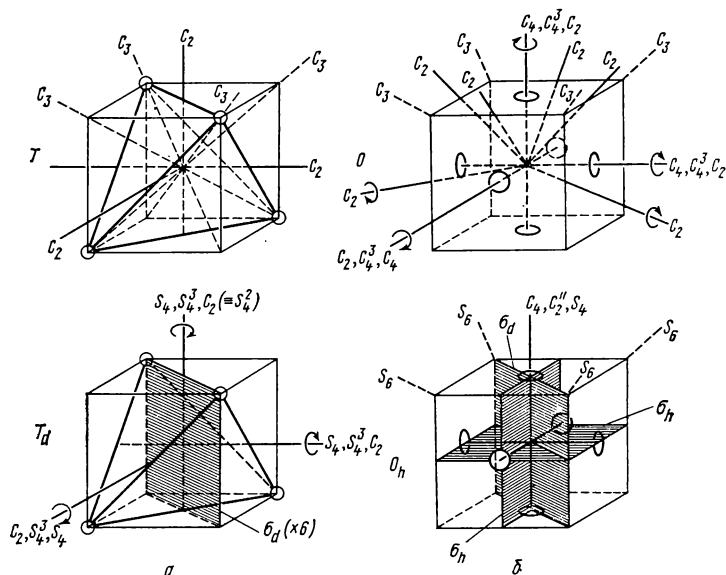


Рис. 72. Молекулы кубической симметрии:

а — элементы симметрии тетраэдрических молекул; б — элементы симметрии октаэдрических молекул.

Симметрия молекулярной орбитали во многом определяется симметрией равновесной конфигурации молекулы. Следовательно, от симметрии молекулы зависят правила отбора в спектрах поглощения и испускания и распределение электронной плотности. Молекулы, обладающие центром симметрии ($D_{\infty h}$, O_h и др.), — неполярны, например VeF_2 и SF_6 , неполярны также молекулы высокой симметрии, хотя и не имеющие центра симметрии, как, например, тетраэдрические CH_4 , CCl_4 и другие (T_d), плоские BF_3 , AlF_3 и другие (D_{3h}). Если равновесная конфигурация молекулы известна, то существование или отсутствие дипольного момента может быть точно предсказано на основании соображений симметрии при помощи теории групп. В свою очередь измерение дипольного момента может указать на геометрию равновес-

* Не путать число симметрии σ с обозначением плоскости симметрии σ .

Т а б л и ц а 19. Числа симметрии σ для различных точечных групп симметрии

Точечная группа	σ	Точечная группа	σ	Точечная группа	σ
C_1, C_i, C_s	1	D_2, D_{2d}, D_{2h}	4	$C_{\infty v}$	1
C_2, C_{2v}, C_{2h}	2	D_3, D_{3d}, D_{3h}	6	$D_{\infty h}$	2
C_3, C_{3v}, C_{3h}	3	D_4, D_{4d}, D_{4h}	8	T, T_d	12
C_4, C_{4v}, C_{4h}	4	D_5, D_{5d}, D_{5h}	10	O, O_h	24
C_5, C_{5v}, C_{5h}	5	D_6, D_{6d}, D_{6h}	12		
C_6, C_{6v}, C_{6h}	6				

ной конфигурации молекулы. Так, полярность молекул H_2O указывает на ее изогнутость, а неполярность молекулы CO_2 — на ее линейность.

Из сказанного ясно, какое значение для теоретической и экспериментальной химии имеет установление геометрических конфигураций молекул. В связи с этим в нашей стране

ведутся систематические исследования молекулярной структуры методом газовой электронографии (В. П. Спиридонов, Н. Г. Рамбиди, Л. В. Вилков, Е. З. Засорин и др.), спектроскопии (А. А. Мальцев и др.) и другими методами. Интенсивные исследования ведутся и за рубежом. В последние годы успешно исследованы наряду с квазитвердыми молекулами также молекулы с большими амплитудами внутримолекулярных движений, так называемые нежесткие молекулы.

Нежесткие молекулы. Для квазижестких молекул характерно наличие глубокого минимума на потенциальной поверхности, координаты которого определяют равновесную геометрическую конфигурацию молекулы. Однако для системы ядер, образующих молекулу, возможны иногда два или несколько минимумов на потенциальной поверхности, отвечающих разному пространственному расположению ядер. Если эти минимумы глубоки (разделены высоким барьером), можно говорить о двух (или более) различных равновесных конфигурациях пространственных изомеров, не переходящих один в другой. Таковы, например, две равновесные конфигурации цис- и транс-изомера дибромэтилена. Каждая из таких конфигураций описывает соответствующую квазижесткую молекулу. Переход от одной конфигурации к другой невозможен из-за высокого энергетического барьера между ними. В известных случаях переход системы из одной «потенциальной ямы» в другую оказывается возможным благодаря квантовомеханическому эффекту «просачивания» через барьер, *туннелированию*. Примером может служить квазижесткая пирамидальная молекула аммиака, для которой имеются на потенциальной поверхности два одинаковых глубоких минимума, принадлежащих двум конфигурациям, отличающимся только положением атома азота над и под плоскостью трех атомов водорода, их разделяет барьер ~ 25 кДж/моль. Вследствие туннелирования атом азота совершает так называемое «инверсионное движение» от одной возможной позиции к другой. Это движение большой амплитуды, намного превосходящее обычные амплитуды в квазижесткой молекуле. Молекула NH_3 как бы «выворачивается наизнанку». Инверсионное движение атома азота в аммиаке проявляется себя в спектрах. Частота инверсии аммиака $\sim 2,4 \cdot 10^{10}$ Гц. Частота же колебаний атомов в аммиаке имеет порядок 10^{13} — 10^{14} Гц. Следовательно, между двумя инверсиями атомы Н и N в аммиаке совершают более тысячи колебаний около положений равновесия. Поэтому колебание большой амплитуды в молекуле аммиака

не влияет на длину связей и валентные углы, и молекулу рассматривают как квазижесткую.

Как особый вид движения с большой амплитудой рассматривается обычно и внутреннее вращение, как, например, вращение двух фрагментов CH_3 друг относительно друга в этане (см. § 44). Однако и здесь изменения длин связи и валентных углов внутри фрагментов не происходит.

В последние годы был открыт для сравнительно небольшого числа молекул новый вид внутримолекулярного движения — движения с большой амплитудой, когда два или несколько минимумов на потенциальной поверхности для данной системы являются неглубокими, т. е. разделены малыми энергетическими барьерами. При этом тепловая энергия может оказаться достаточной, чтобы совершался непрерывный надбарьерный переход из одной потенциальной ямы в другую. В этом случае ядерная система не обладает определенной симметрией и расположение ядер в пространстве уже не характеризуется определенной конфигурацией, отвечающей минимуму потенциальной энергии. Молекулы, в которых совершаются такого рода движения ядер большой амплитуды, называют стереохимически нежесткими. Примером таких молекул может быть циклопентан, в котором совершается непрерывный переход между конфигурациями симметрии C_5 и C_2 с барьером 15—30 кДж/моль (так называемое псевдовращение). К стереохимически нежестким молекулам относятся PF_5 и PCl_5 , ReF_7 , IF_7 . Так, метод электронографии показывает, что молекула PF_5 — тригональная бипирамида, симметрии D_{3h} , причем экваториальные расстояния $r(\text{P—F})$ отличаются от аксиальных $r(\text{P—F})$. Метод же ядерного магнитного резонанса (ЯМР) говорит, что все расстояния P—F эквивалентны. Однако противоречие это кажущееся и разрешилось оно так: в PF_5 экваториальные и аксиальные атомы фтора совершают движение большой амплитуды, меняясь местами (перегруппировка Берри). Характеристическое время эксперимента в газовой электронографии τ_x равно 10^{-18} с, а в ЯМР — 10^{-1} — 10^{-9} с. Электронография благодаря малому τ_x регистрирует мгновенную картину с наиболее вероятными аксиальными и экваториальными расстояниями, в то время как ЯМР из-за довольно значительного τ_x регистрирует усредненную картину. Эти примеры можно было бы умножить. В ряде молекул колебание большой амплитуды переходит в почти свободную миграцию отдельных атомов относительно остальной части молекулы. Весьма точные ab initio расчеты Клементи [46] для цианида лития показали, что возможна миграция катиона лития вокруг аниона CN^- . Конфигурация CNLi — наиболее устойчивая. На пути миграций лежит барьер ~ 25 кДж/моль, вершине которого отвечает конфигурация LiCN . При умеренно высоких температурах движение катиона из колебания с большой амплитудой вокруг остова CN переходит в свободное вращение вокруг него. Молекулы типа LiBF_4 являются нежесткими к миграции катиона Li^+ относительно жесткого аниона BF_4^- , так как барьеры между конфигурациями симметрии C_2 и C_{2v} невелики (8—16 кДж/моль). Поэтому при умеренно высоких температурах катиону в такой молекуле нельзя приписать определенного положения, он мигрирует относительно фрагмента. Обычное пред-

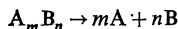
ставление о связи атома Li с каким-либо определенным атомом в молекуле неприменимо, здесь вводится новое понятие о «распределенном характере» химической связи («политопная связь», Клементи). Так же как существует распределение вероятности нахождения электрона в молекуле или атоме, в молекулах типа LiBF_4 или LiCN имеет место распределение вероятности нахождения ядра Li относительно фрагмента BF_4 или CN.

Движение большой амплитуды отражается на различных свойствах молекулы — ее дипольном моменте, спектре и т. п. и на термодинамических свойствах вещества. Поэтому в 80-е годы нежесткие молекулы интенсивно изучают экспериментальными и теоретическими методами [32]. В СССР в этом направлении работают Н. Г. Рамбиди с сотр., О. П. Чаркин с сотр. и др.

§ 41. Энергия диссоциации молекулы и средние энергии связи.

Аддитивность энергии и других свойств молекул

Мерой физической устойчивости многоатомной молекулы служит энергия диссоциации или энергия атомизации молекулы D_0^0 — изменение энергии в идеальном газовом состоянии для процесса распада молекулы на атомы при 0K:



причем молекула и атомы находятся в основных состояниях*. Наряду с этим используют и величину изменения энтальпии в том же процессе при 298 K, называемую теплотой атомизации (ΔH_{298}^0 атомизации, или D_{298}^0). Верхний кружок над символом D_0^0 обычно опускают (D_0 , D_{298}). Сравнение энергий диссоциации двух одинаково построенных молекул позволяет судить об их сравнительной устойчивости по отношению к распаду на атомы, о прочности химической связи в них. Например, энергия диссоциации метана $D_0(\text{CH}_4) = 1642$ кДж/моль, а для четырехфтористого углерода $D_0(\text{CF}_4) = 1948$ кДж/моль, из чего следует большая устойчивость молекулы CF_4 по сравнению с CH_4 .

Сравнение устойчивости веществ из однотипно построенных молекул можно проводить и по стандартным теплотам образования, например $\Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) = -74,60$ кДж/моль, а $\Delta H_{298}^0(\text{CF}_4) = -933$ кДж/моль.

Но в этом случае речь идет об устойчивости к распаду на простые вещества, графит и молекулярный газ. Энергии атомизации молекул (D_0 , D_{298}) важны не только как мера устойчивости молекул. По энергиям диссоциации молекул — участников реакции — рассчитывается ее теп-

* Энергия диссоциации D_e (глубина минимума потенциальной поверхности) есть разность электронной энергии атомов и образованной ими молекулы:

$$D_e = mE(A) + nE(B) - E(A_m B_n).$$

Она связана с D_0 соотношением $D_0 = D_e - \epsilon_0$, где ϵ_0 — нулевая энергия колебаний. Величина ϵ_0 может быть значительной у углеводородов и других молекул с легкими атомами.

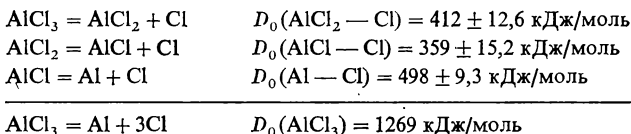
ловой эффект, необходимый для вычисления константы химического равновесия и тепловых балансов.

Для многоатомных молекул помимо D_0 различают также энергию разрыва отдельной связи R_1-R_2 . Энергия разрыва отдельной связи $D_0(R_1-R_2)$ — это изменение энергии в процессе разрыва связи R_1-R_2 при абсолютном нуле в идеально газовом состоянии вещества, причем исходная молекула и два образовавшихся фрагмента R_1 и R_2 находятся в основных состояниях. Энергия диссоциации молекулы равна сумме энергий диссоциации связей, разрывааемых в последовательных стадиях распада. Если энергия диссоциации неизвестна, так же как и энергия разрыва связей, D_0 молекулы можно рассчитать по так называемым средним энергиям связей.

Средняя энергия связи \bar{E} в молекуле с одинаковыми связями AB_n определяется как частное от деления энергии атомизации молекулы AB_n на число n связей $A-B$. Например, средняя энергия связи $O-H$ в молекуле воды

$$\bar{E}(\text{OH}) = \frac{1}{2} D_0^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \frac{918}{2} = 459 \text{ кДж/моль.}$$

Средняя энергия связи — величина условная, так как в молекуле нет и не может быть изолированных связей. Все ядра молекулы и все электроны ее взаимодействуют друг с другом, результатом чего является описанный уже в классической теории Бутлерова эффект взаимного влияния атомов в молекуле. Поэтому реальный эффект отрыва атома от молекулы $D_0(AB_{n-1}-B)$ может сильно отличаться от величины $\bar{E}(A-B)$. В качестве примера рассмотрим энергии последовательного отрыва атомов хлора в молекуле $\text{AlCl}_3[\kappa-2]$:



Средняя энергия связи $\bar{E}(\text{Al}-\text{Cl}) = 1269:3 = 423 \text{ кДж/моль}$. Как видно, она отличается от значений энергий диссоциации связей $(\text{Al}-\text{Cl})$ во всех трех случаях. Тем не менее понятие средних энергий связей используется как понятие чисто эмпирическое, помогающее приближенно рассчитать энергии диссоциации на основании принципа аддитивности как суммы средних энергий связей (табл. 20).

Аддитивность энергий связей проявляется приближенно у неорганических соединений $[\kappa-5]$, $[\kappa-47]$ и особенно четко у органических. Если принять, что энергия диссоциации на атомы равна сумме средних энергий отдельных связей, а эти последние неизменны (как требует принцип аддитивности), то можно определить средние энергии связей в данном ряду и убедиться, насколько хорошо выполняется аддитивность энергии. В качестве примера приведем ряд алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}[\kappa-15]$. Выразим известные энергии атомизации этана и пропана через средние энергии связей:

$$D_{298}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{газ}) = 6E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{C}) = 2822,2 \text{ кДж/моль,}$$

$$D_{298}(C_3H_8, \text{газ}) = 8E(C-H) + 2\bar{E}(C-C) = 3992,5 \text{ кДж/моль.}$$

Решив эту систему двух уравнений с двумя неизвестными, получим $\bar{E}(C-H) = 413,1$ кДж/моль и $\bar{E}(C-C) = 343,9$ кДж/моль.

Аналогично можно определить значения $\bar{E}(C-H)$ и $\bar{E}(C-C)$, взяв другую пару алканов, например пропан и бутан (табл. 21) [к-15].

Из табл. 21 следует, то если у низших алканов средние энергии связей $\bar{E}(C-H)$ и $\bar{E}(C-C)$ еще не вполне постоянны, то у высших алканов их постоянство весьма отчетливо. Поэтому значения $\bar{E}(C-H) = 412,9$ и $\bar{E}(C-C) = 345,7$ кДж/моль можно принять в качестве устойчивых средних значений. Это позволяет рассчитывать энергии диссоциации высших алканов на основе аддитивности энергий связей. Например, $D_{298}(C_{10}H_{22}) = 10\bar{E}(C-H) + 9\bar{E}(C-C) = 10 \cdot 412,9 + 9 \cdot 345,7 = 7240,3$ кДж/моль.

Подобно тому как энергия диссоциации многоатомной молекулы может быть рассчитана на основании средних энергий связей, и другие ее свойства часто могут быть приближенно определены на основе аддитивности: дипольный момент по дипольным моментам связей, молярная рефракция по рефракциям связей, длины связей в молекулах по ковалентным радиусам атомов. Часто свойство молекулы может быть рассчитано как сумма свойств отдельных ее фрагментов, например групп CH_3 , C_6H_5 и т. п.

Принципиально важно выяснить, в каких случаях можно быть уверенным в правильности расчетов на основе аддитивности и, тем самым, в чем коренится явление аддитивности. В доквантовый период химии аддитивность некоторых свойств можно было объяснить представлением о существовании отдельных изолированных связей в молекуле (например, четырех связей C-H в метане), а отклонения от аддитивности — взаимным влиянием парно не связанных атомов. Рассмотрение же молекулы как единой системы из ядер и электронов по-новому ставит вопрос о причинах наблюдаемой аддитивности.

Таблица 20. Энергии атомизации некоторых молекул, экспериментальные и рассчитанные по правилу аддитивности средних энергий связи ($T=298$ К)

Молекула	Энергии атомизации, кДж/моль	
	эксперимент D_{298}^0	расчет по средним энергиям связи
CH_4	1663	—
CCl_4	1305	—
$CHCl_3$	1402	1394
CH_2Cl_2	1488	1484
CH_3Cl	1573	1574
AlF_3	1777	—
$AlCl_3$	1278	—
AlF_2Cl	1609	1611
$AlCl_2F$	1442	1445

Таблица 21. Средние энергии связей $\bar{E}(C-H)$ и $\bar{E}(C-C)$ в алканах при $25^\circ C$

Алкан	$\bar{E}(C-H)$, кДж/моль	$\bar{E}(C-C)$, кДж/моль
CH_4	410,5	—
CH_4/C_2H_6	415,4	329,9
C_2H_6/C_3H_8	413,1	343,9
C_3H_8/C_4H_{10}	411,5	350,2
C_4H_{10}/C_5H_{12}	413,0	345,2
C_5H_{12}/C_6H_{14}	412,5	346,5
C_6H_{14}/C_7H_{16}	412,7	346,1
C_7H_{16}/C_8H_{18}	412,7	346,0
C_8H_{18}/C_9H_{20}	412,9	345,7

Таблица 22. Электронные конфигурации и валентности атомов 2-го периода

Основное состояние	Атом							
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Электронная конфигурация	$1s^2 2s$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$
Число неспаренных электронов	1	0	1	2	3	2	1	0
Валентность	1	2	3	4	3	2	1	0

§ 42. Валентность, целочисленность и направленность валентности в методе валентных связей

Уже на заре теории химического строения возникло и широко используется химиками по сей день понятие валентности атома. Каждому атому в соединении приписывалось определенное, целое число единиц сродства к другим атомам. Это число и называлось *валентностью*.

Доквантовая теория химического строения устанавливала целочисленность валентности, существование кратных (двойных и тройных) связей и переменную валентность элементов в зависимости от того, в какое соединение элемент входит. Устанавливалась также связь между высшей валентностью по водороду и по кислороду и номером группы периодической системы, в которой находится элемент. С развитием стереохимии представление о валентности дополнилось учением о направленности валентности. Согласно этому учению химическая связь характеризуется не только определенным числом единиц сродства, валентностью, но и направленностью валентности в пространстве. Так принималось, что валентности атома углерода направлены под углом друг к другу в $109^\circ 28'$, т. е. от атома углерода, находящегося в центре правильного тетраэдра, к его вершинам. Направленность валентности и ее целочисленность считались фундаментальными свойствами ковалентной связи.

Приближенная квантовомеханическая теория валентности, получившая развитие в тридцатые годы в методе валентных связей (теория локализованных пар или теория направленных валентностей), объясняла многие опытные факты: целочисленную постоянную и переменную валентность, направленность валентности и аддитивность ряда физико-химических свойств многоатомных молекул. Напомним вкратце, в чем состояли объяснения.

Целочисленность валентности. Обобщая вывод Гейтлера и Лондона о том, что связь в молекуле H_2 образуется парой электронов

с антипараллельными спинами, по одному от каждого атома, и переноса этот вывод на все случаи, теория связала валентность с числом неспаренных электронов внешней оболочки атома. (Электроны внутренних оболочек в этой теории не принимались в расчет.)

Рассмотрим атомы второго периода (табл. 22).

Для Li, N, O, F и Ne совпадение числа неспаренных электронов и валентности в простейших соединениях превосходное. Но различие между валентностью и числом неспаренных электронов для Be, B и C заставило сделать допущение, что в химическое соединение эти атомы вступают не в основном состоянии, а в возбужденном. При этом число неспаренных электронов действительно совпадает с валентностью. Принимается, что энергия, необходимая для возбуждения электронов, компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей:

Возбужденный атом	Be*	B*	C*
Электронная конфигурация	$1s^2 2s 2p$	$1s^2 2s 2p_x 2p_y$	$1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$
Число неспаренных электронов	2	3	4
Валентность	2	3	4
Энергия возбуждения, кДж/моль	264	356	406

Таким путем удастся объяснить валентность в простейших соединениях. Переменная валентность атомов 3-го периода (например, хлора и серы) в отличие от постоянной у атомов рассмотренного 2-го периода (соответственно фтора и кислорода) объясняется в этой теории существованием в третьем квантовом слое вакантных *d*-орбиталей, которых нет во втором. С этой точки зрения в HCl атом хлора вступает в соединение с водородом, будучи в основном состоянии $KL 3s^2 3p^5$, а в Cl₂O₇ — в возбужденном $KL 3s 3p^3 3d^3$. Возбуждение в *d*-состояние разного числа электронов приводит к разной валентности от 1 до 7. Для атома фтора возбуждение *2p*-электронов в *3d*-состояние потребовало бы слишком большой энергии, как возбуждение из второго квантового слоя в третий. Поэтому фтор не образует других кислородных соединений, кроме F₂O.

Химическая связь, обозначаемая валентным штрихом в структур-

ной формуле, например Н—Н|Н—О—Н или $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} - \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, ассоциирует-

ся в методе валентных связей с парой электронов, сосредоточенной (локализованной) в области между двумя ядрами: так, в CH₄ должны существовать четыре локализованные пары электронов, в H₂O — две локализованные пары. Внешние электроны атома, не входящие в связевые пары, образуют неподеленные пары электронов. Эти неподеленные пары способствуют образованию комплексных соединений — аквакомплексов, аммиакатов и других — такими валентнонасыщенными молекулами, как H₂O, NH₃ и др. Например, молекула NH₃, в которой имеется одна неподеленная пара электронов внешней оболочки атома азота, может вступать в соединение с молекулой BF₃, у атома бора B* которой имеется всего три валентных электрона ($2s 2p_x 2p_y$) и одна свободная *2p_z*-орбиталь. Электрон из неподеленной пары атома азота смещается на вакантную АО бора. Теперь у атома азота и бора по одному неспарен-

ному электрону, и они могут образовать связь между собой, объединяя в одно целое молекулы NH_3 и BF_3 . Соединение $\text{NH}_3\text{—BF}_3$ прочное, перегоняется без разложения. Связь между NH_3 и BF_3 — это ковалентная связь, по своему происхождению получившая название донорно-акцепторной связи (азот — донор электронов, бор — акцептор). Благодаря смещению электрона от азота к бору донорно-акцепторная связь обладает полярностью, избыток отрицательного заряда сосредоточен на боре, положительного — на азоте. В результате образования донорно-акцепторной связи формальная валентность как бора, так и азота возросла в соединении с трех до четырех.

Что касается молекул, подобных CH_4 , то они не имеют ни неподеленных пар, ни вакантных АО валентной оболочки и поэтому к образованию комплексных соединений за счет донорно-акцепторной связи неспособны*. Теория донорно-акцепторной связи — этого важного вида химического взаимодействия — получила большое развитие в методе валентных связей [к-16].

Направленность валентностей. Теория направленных валентностей в методе валентных связей при объяснении равновесной конфигурации простейших молекул исходит из той же идеи о локализованных парах электронов, осуществляющих связь между двумя атомами, и об ортогональности атомных орбиталей, на которых находятся электроны, входящие в эти пары. Так, в молекуле воды две связи образованы двумя парами электронов, по одному от кислородного и водородного атома в каждой паре. Оба электрона кислорода находятся в $2p$ -состоянии. Атомные p -орбитали ортогональны (см. рис. 12), они не совпадают в пространстве, оси их простираются во взаимно перпендикулярных плоскостях, в направлении этих осей осуществляется максимальное перекрывание с s -орбиталями H-атомов. Поэтому две связи O—H должны быть направлены под прямым углом друг к другу. Действительно, молекула H_2O имеет форму равнобедренного треугольника с атомом кислорода в вершине (см. рис. 71). Но наблюдаемый угол HOH больше ожидаемого прямого ($\angle \text{HOH} = 104^\circ 31' 23''$). Это объясняют как взаимным отталкиванием локализованных пар электронов двух O—H связей, так и отталкиванием избыточных положительных зарядов на атомах водорода. Заряды эти возникают из-за разности электроотрицательности атомов O и H. Все это же относится и к аналогам молекулы воды (H_2S , H_2Se , H_2Te). Только угол $\angle \text{HXH}$ близок к 90° , так как эффекты отталкивания становятся незначительными. Благодаря большому объему центрального атома отталкивание концевых атомов уменьшается, выравниваются электроотрицательности и т. п. Аналогично пирамидальная структура молекулы аммиака (см. рис. 71) объясняется ортогональностью АО трех неспаренных p -электронов азота. Оси $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей взаимно перпендикулярны. В направлении этих осей осуществляется перекрывание с тремя $1s$ -орбиталями трех водородных атомов, благодаря чему три N—H связи в молекуле NH_3 должны быть направлены под прямыми углами в пространстве. Молекула

* В литературе имеется указание на образование комплекса $[\text{C}(\text{diars})_2] \text{Br}_4$. Его можно формально рассматривать как соединение акцептора — иона C^{4+} (I) донора — 1,2-бис (диметиларсиноазо)бензола (*diars*).

NH_3 должна иметь форму трехгранной пирамиды с атомом N в вершине и тремя атомами H в основании. Углы $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ при вершине должны быть прямыми. Исследования показали, что молекула NH_3 действительно имеет структуру правильной пирамиды, но угол при вершине больше ожидаемого прямого. Это увеличение угла объясняется, так же как и для воды, взаимным отталкиванием связей. Сказанное относится и к аналогам аммиака PH_3 , AsH_3 и т. п.

Сложнее объясняется структура молекулы CH_4 (см. рис. 71). Здесь углерод четырехвалентен, как и во всех производных метана. Поэтому надо допустить, что в соединении вступает атом углерода не в основном, а в возбужденном состоянии C^* ($1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$). Энергия возбуждения компенсируется энергией, выделяющейся при образовании связей. Однако только этого допущения недостаточно. Если следовать прежним рассуждениям, то четырехвалентный атом углерода должен образовать три связи под прямыми углами (с участием p -орбиталей) и одну связь в некотором произвольном направлении (s -орбиталь). Но опыт противоречит такому выводу. Исходя из тетраэдрического строения CH_4 , надо сделать еще одно допущение, чтобы получить согласие с опытом: атом углерода образует связь не за счет трех p - и одной s -орбиталей, свойственных свободному атому, а за счет четырех равноценных орбиталей другого типа, которые направлены друг к другу под углом $109^\circ 28'$. Новое состояние возникает, если атом C оказывается в поле четырех атомов водорода, при этом изменяется распределение электронной плотности. Четыре равноценные орбитали атома углерода могут быть описаны как линейные комбинации его s - и p -орбиталей, например:

$$\begin{aligned} q_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), \\ q_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z), \\ q_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), \\ q_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y - p_z). \end{aligned}$$

Эти q -орбитали называются sp^3 -гибридными орбиталями, так как в каждой q -функции смешаны одна s - и три p -орбитали (см. § 32). Коэффициент $\frac{1}{2}$ перед скобками в формулах для q_i отвечает требованию нормировки: $(\frac{1}{2})^2 \cdot 4 = 1$. Форма sp^3 -орбиталей представлена на рис. 73. Она обеспечивает хорошее перекрытие при образовании химической связи, так как гибридные орбитали сильно сконцентрированы в направлении связи. Это должно приводить к высокой прочности таких связей.

Коэффициенты смешения, т. е. доли участия s - и p -со-

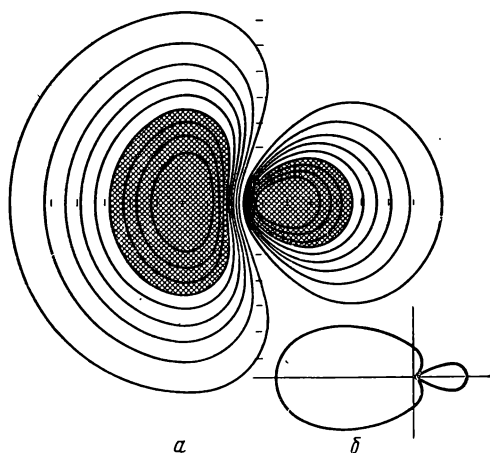


Рис. 73. sp -Гибридная функция:

a — контурная диаграмма электронной плотности;
 b — вид граничной поверхности

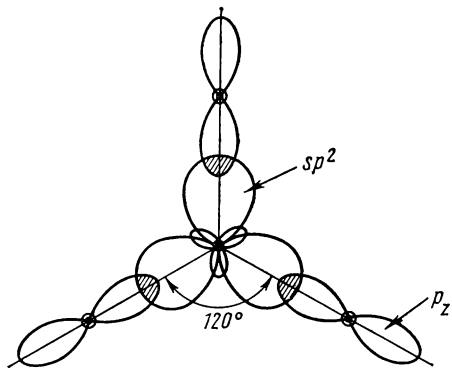


Рис. 74. Схема происхождения плоской треугольной конфигурации молекулы BF_3 в методе ВС:

● — ядро атома В; ○ — ядро атома F

Здесь исходят из установленной на опыте конфигурации молекулы и постулируют существование отвечающих ей четырех равноценных орбиталей, направленных под углом $109^\circ 28'$, которые затем выражают через линейные комбинации орбиталей свободного атома. Аналогично рассматривают и соединения типа BF_3 . Молекула BF_3 плоская, с атомом бора в центре. Угол между связями В—F, имеющими одинаковую длину, равен 120° . Электронная конфигурация атома бора в возбужденном состоянии ($1s^2 2s 2p_x 2p_y$) не удовлетворяет в методе ВС трем равноценным связям. Поэтому допускается существование у атома бора в поле трех атомов фтора трех гибридных q -орбиталей, описываемых смещением одной s - и двух p -орбиталей. Эти три гибридные орбитали, называемые sp^2 -гибридами, аналогичны по форме орбиталям, представленным на рис. 73. Их оси направлены в плоскости от центра под углом 120° . Перекрывание их с p_z -орбиталями трех атомов фтора отвечает образованию плоской симметричной молекулы BF_3 (рис. 74). Таким же образом атом Ве, имеющий в возбужденном состоянии конфигурацию $1s^2 2s 2p$, образует при вступлении в соединение две гибридные sp -орбитали, расположенные под углом 180° , отвечающие линейной конфигурации молекулы BeF_2 .

Чтобы объяснить октаэдрическую структуру SF_6 (см. рис. 71), надо принять, что атом серы участвует в соединении не в основном состоянии $KL3s^2 3p_x^2 3p_y 3p_z$, а в возбужденном $KL3s^2 3p^3 3d^2$. Затем допустить, что в поле шести атомов фтора происходит $sp^3 d^2$ -гибридизация орбиталей шести валентных электронов, и выбрать коэффициенты в гибридной функции так, чтобы шесть осей гибридных $sp^3 d^2$ -орбиталей были направлены к вершинам октаэдра. Так теория направленных валентностей в методе валентных связей объясняет структуру простейших молекул и их производных.

Идея о локализованных парах электронов давала также удовлетворительное объяснение наблюдавшейся во многих случаях аддитивности энергии связей. Если связь С—Н в молекуле C_3H_8 или C_4H_{10} осуществ-

стояний в гибридной функции, подбираются так, чтобы оси гибридных орбиталей были направлены в пространстве под тетраэдрическим углом $109^\circ 28'$, и тогда перекрывание четырех гибридных орбиталей с s -орбиталями четырех атомов Н приводит к образованию четырех равноценных С—Н-связей, направленных от атома С как центра к вершинам тетраэдра, в которых расположены атомы водорода.

Следует отметить, что направление связей в метане не предсказано в методе валентных связей, как иногда говорят.

лается локализованной парой электронов, то, пренебрегая взаимным влиянием таких пар, можно считать каждую связь независимой от других, и тогда разрыв такой связи в C_3H_8 или в C_4H_{10} должен требовать одной и той же энергии независимо от длины углеродной цепи. Это приводит к постоянству энергии разрыва связи С—Н или С—С во всех алканах, т. е. к аддитивности энергии. Так же объяснялась и аддитивность других свойств.

Подведем итоги:

1. Теория локализованных пар в методе валентных связей исходит из того, что химическая связь образуется парой электронов с противоположными спинами.

2. Число связей, образуемых данным атомом с другими атомами, равно числу неспаренных электронов внешней электронной оболочки в основном или в возбужденном состоянии.

3. Направленность валентности определяется ортогональностью атомных орбиталей, участвующих в образовании связей.

4. Аддитивность энергии связи и других свойств является следствием локализации пары электронов между двумя атомами, образующими связь: молекула рассматривается как сумма отдельных связей, а отсюда и свойства молекулы — сумма свойств связей.

5. Валентнонасыщенные молекулы могут образовать между собой химические соединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия. Такое взаимодействие обусловлено наличием вакантной АО в одном из атомов акцептора и неподеленной пары электронов на АО одного из атомов молекулы донора. Донорно-акцепторная связь по своей природе ковалентна, так как осуществляется парой электронов, ставшей общей двум атомам.

6. Для лучшего соответствия опытным данным необходимо ввести допущения об участии в связи атомов в возбужденном состоянии и о гибридизации атомных орбиталей.

Изложенная здесь концепция метода валентных связей обладает определенной стройностью и наглядностью. Она приемлема для химика, так как переводит на язык квантовых представлений привычные структурные формулы, соотнося каждый валентный штрих в структурной формуле локализованной паре электронов. Однако метод валентных связей в простом приближении теории локализованных пар и направленных валентностей оказывается недостаточным для понимания структуры и свойств более сложных соединений.

Остановимся на проблемах, которые нельзя решить в простом приближении локализованных пар.

Предсказание валентности. Если исходить из положения, что валентность атома равна числу неспаренных электронов его внешней оболочки, то атомы благородных газов не должны давать никаких соединений с другими атомами, поскольку в основном состоянии (терм 1S_0) спины всех электронов спарены. Между тем в последние годы открыты и исследованы соединения благородных газов с галогенами и кислородом: XeF_6 , $XeOF_4$, XeF_2 , KrF_2 и др. Еще сложнее объяснить валентность металла в ряду металлорганических соединений, называемых «сэндвичевыми», например железа в ферроцене, где атом железа связан с двумя

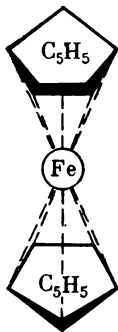
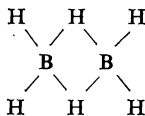


Рис. 75. Структура молекулы ферроцена

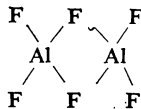
циклическими молекулами C_5H_5 (рис. 75). Он должен был бы образовать связи с десятью атомами углерода, не обладая десятью электронами во внешней электронной оболочке.

Предсказание равновесной конфигурации простейших молекул. При предсказании равновесной конфигурации в методе направленных валентностей исходят, как, например, для H_2O , NH_3 и т. д., из направленности орбиталей одного центрального атома. Тем самым допускают, что атомы, окружающие центральный (назовем их лигандами), не влияют на структуру молекулы. Однако в этом можно сомневаться. Действительно, в последние годы для молекулы Li_2O установлена линейная конфигурация, несмотря на ортогональность p -электронов атомов кислорода. Замена в молекуле воды атомов H на Li изменяет угловую конфигурацию на линейную. При одном и том же центральном атоме валентный угол изменяется в ряду молекул $BaF_2 \rightarrow BaCl_2 \rightarrow BaBr_2 \rightarrow BaI_2$. Очевидно, что предсказания равновесной конфигурации, сделанного на основе электронной структуры одного из атомов, недостаточно, так как молекула — результат взаимодействия всех атомов.

Молекулы с «дефицитом электронов». В методе локализованных пар возникает проблема молекул с так называемым дефицитом электронов. Если исходить из того, что ковалентная связь образуется парой электронов, по одному от каждого атома, то число электронов, необходимое для образования n связей, равно $2n$. Молекулу, в которой n связей образуется за счет m электронов, где $m < 2n$, называют молекулой с дефицитом электронов. Рассмотрим молекулу диборана B_2H_6 :

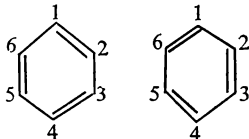


Здесь существуют два водородных мостика между атомами бора. Водород, следовательно, связан сразу с двумя атомами бора, несмотря на наличие у него только одного электрона. Это противоречит классическому понятию валентности. Кроме того, общее число валентных электронов бора и водорода равно $2 \cdot 3 + 6 = 12$, в то время как для образования имеющихся 8 парных взаимодействий (связей), согласно методу локализованных связей, нужно 16 электронов. То же наблюдается в молекуле Li_2F_2 , где четырех неспаренных электронов (2 от двух атомов Li и 2 от двух атомов фтора) все же достаточно для образования четырех прочных связей в молекуле Li_2F_2 . [Средняя энергия связи $\bar{E}(Li-F)$ в этой молекуле равна 249 кДж/моль.] И здесь «одновалентный» литий образует две связи вместо одной. Аналогично дефицит электронов наблюдается и при образовании связей в молекуле Al_2F_6 :

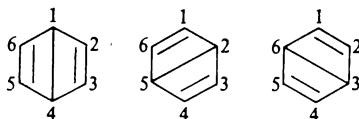


Здесь валентность мостиковых атомов фтора также не равна единице.

Метод локализованных пар (простейшее приближение метода ВС) совершенно непригоден для описания огромного числа молекул, содержащих цепочки так называемых сопряженных связей $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, и молекул ароматических соединений, в том числе бензола и его производных. Эти соединения не могут быть описаны одной-единственной структурной формулой. Уже молекуле бензола можно приписать по меньшей мере две структурные формулы Кекуле:



а если использовать все возможные структурные формулы, то еще три формулы Дьюара:



Так как валентный штрих в методе локализованных пар сопоставляется с локализованной парой электронов, то приведенным формулам соответствует по меньшей мере два разных распределения электронной плотности. Но для молекулы в стационарном состоянии существует одноединственное распределение. Поэтому в методе валентных связей реальное распределение электронной плотности молекулы бензола надо представить как наложение по меньшей мере двух распределений локализованных пар, а для более точной картины — всех пяти распределений. Это значительно усложняет метод, не облегчая восприятия реальности. Волновая функция ВС для молекулы бензола будет иметь вид

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + c_3\Psi_3 + c_4\Psi_4 + c_5\Psi_5,$$

где Ψ_i — волновые функции распределений, соответствующих каждой структурной формуле.

Для более сложных молекул число используемых для описания молекул валентных схем стремительно возрастает. Метод полностью утрачивает преимущества наглядности, а в расчете молекулярных свойств становится менее удобным, чем метод молекулярных орбиталей*.

* Подробный анализ затронутых проблем см. в [к-17].

§ 43. Делокализованные и локализованные (эквивалентные)
молекулярные орбитали. Гибридизация МО.

Направленные валентности и аддитивность свойств
многоатомных молекул

Подход метода молекулярных орбиталей к приближенному описанию свойств молекул нам уже знаком: все электроны находятся на многоцентровых молекулярных орбиталях, охватывающих всю молекулу. Такие орбитали называют делокализованными. Многоцентровые молекулярные орбитали классифицируются по свойствам симметрии. Последняя же определяется симметрией равновесной геометрической конфигурации молекул.

Для многоатомных линейных молекул классификация на σ -, π - δ -орбитали та же, что и для двухатомных молекул. Для молекул группы $D_{\infty h}$, имеющих центр симметрии, МО подразделяются еще на четные (g) и нечетные (u).

Для нелинейных многоатомных молекул классификация МО ведется по отношению к операциям симметрии, характерным для данной равновесной конфигурации молекулы: a — симметричные типы орбиталей, b — антисимметричные, e — дважды вырожденные (от немецкого слова entartet), t — трижды вырожденные. Эти многоцентровые МО приближенно описываются как линейные комбинации атомных орбиталей всех атомов. В этой картине нет места, казалось бы, для локализованных двухцентровых связей, хорошо описывающих для многих молекул и направленность орбиталей, и целочисленность валентности, и аддитивность свойств. Однако, как показал Леннард-Джонс, для многоатомной молекулы волновая функция, построенная из делокализованных многоцентровых молекулярных орбиталей, в определенных случаях может быть математически преобразована в функцию, построенную из двухцентровых, локализованных молекулярных орбиталей. А это значит, что хотя электроны в такой молекуле делокализованы, общее распределение электронной плотности такое или почти такое, как если бы в ней существовали локализованные двухцентровые связи. Поэтому для таких молекул можно использовать наглядное представление о локализованных связях, вводя для них двухцентровые МО. Это очень удобно, так как позволяет рассматривать молекулы в привычных химичу образах отдельных двухцентровых связей.

Для многоатомных нелинейных молекул также принято подразделение МО на σ , π и δ , но в отличие от линейных молекул оно не связано с квантовым числом λ , а только с формой электронного облака МО.

Рассмотрим, как строятся многоцентровые МО и как они преобразуются в эквивалентные локализованные двухцентровые (ЛМО). В качестве наиболее простого примера выберем трехатомную молекулу H_2O . Поместим атом кислорода в центре декартовой системы координат, атомы водорода — в плоскости yz (рис. 76). Ось x перпендикулярна плоскости. Построим сначала делокализованные МО. Эти орбитали — трехцентровые. Электронные конфигурации атомов кислорода и водо-

рода соответственно $O[1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z]$, $H_A[1s]$ и $H_B[1s]$. Строго говоря, молекулярные орбитали должны бы представлять собой линейную комбинацию всех занятых АО трех атомов. Но задача значительно упрощается при учете симметрии орбиталей. Симметрия равновесной конфигурации молекулы H_2O и, следовательно, ее молекулярных орбиталей — точечная группа C_{2v} (см. табл. 18). Для молекулы H_2O возможны следующие операции симметрии (операции, приводящие новую ориентацию молекулы к совпадению с прежней): операция тождества, оставляющая молекулу неизменной; операция поворота на 180° вокруг оси z — оси вращения второго порядка C_2^z , операция отражения в вертикальной плоскости xz (плоскость σ_v^{xz}) и операция отражения в вертикальной плоскости yz (плоскость σ_v^{yz}). Орбитали могут быть симметричны (не изменяют знака) или антисимметричны (изменяют знак) по отношению к данной операции. Примем во внимание наряду со свойствами симметрии также и энергетические соображения. Электроны $1s^2$ атома O ; как и в двухатомных молекулах, сохраняют атомный характер. Из-за большой разности в энергиях $1s$ -орбитали атома H и $2s$ -орбитали атома O можно для упрощения задачи пренебречь комбинацией между ними и считать, что $2s$ -электроны атома кислорода в молекуле H_2O образуют неподеленную пару (несвязывающая молекулярная орбиталь). Орбиталь $2p_x$ атома O , единственная из всех перечисленных, антисимметрична по отношению к операции σ_v^{yz} (отражение в плоскости рис. 76) и поэтому

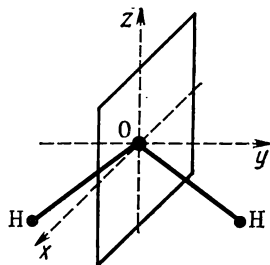


Рис. 76. Система координат для молекулы H_2O

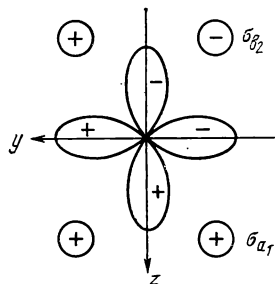


Рис. 77. Атомные орбитали p_z и p_y кислорода и групповые орбитали атомов водорода σ_{b_2} и σ_{a_1}

не комбинирует ни с одной из АО. Она играет в молекуле H_2O роль несвязывающей МО, и электроны на ней образуют вторую неподеленную пару. Орбитали $2p_z$ и $2p_y$ атома O и $1s$ -орбитали атомов водорода H_A и H_B (обозначаемые далее p_z , p_y , s_A и s_B) близки по энергии (сравни ПИ для O и H). При этом орбитали p_z и p_y между собой не комбинируют, так как имеют разную симметрию относительно оси вращения C_2 (ось z): p_z — симметрична, а p_y — антисимметрична относительно операции вращения C_2^z . Что касается орбиталей s_A и s_B , то они, вообще говоря, не обладают здесь симметрией группы C_{2v} . Поэтому вначале образуем линейную комбинацию из двух орбиталей одной симметрии и равных по энергии s_A и s_B . Так как атомы водорода расположены далеко друг

от друга в молекуле H_2O и орбитали s_A и s_B перекрываются слабо, образованные ими две так называемые *групповые орбитали* не отличаются по энергии:

$$\sigma_{a_1} = s_A + s_B, \quad (43.1)$$

$$\sigma_{b_2} = s_A - s_B \quad (43.2)$$

(нормировочные множители для простоты здесь и далее опущены). Обе групповые орбитали обладают симметрией группы C_{2v} .

Орбиталь (43.1) симметрична, а (43.2) — антисимметрична относительно операции вращения C_2^z (ось z , рис. 77). Поэтому первая комбинирует с p_z -орбиталью атома O, также симметричной относительно операции вращения вокруг оси z , вторая — с p_y , антисимметричной относительно этой же операции. В результате образуются четыре трехцентровые молекулярные орбитали: две связывающие, близкие по энергии:

$$\psi_1 = p_z + (s_A + s_B), \quad (43.3)$$

$$\psi_2 = p_y + (s_A - s_B), \quad (43.4)$$

и две разрыхляющие:

$$\psi_3 = p_z - (s_A + s_B), \quad (43.5)$$

$$\psi_4 = p_y - (s_A - s_B). \quad (43.6)$$

В основном состоянии молекулы H_2O четыре электрона (в атомах занимавшие p_z , p_y , s_A и s_B -орбитали) располагаются на ψ_1 - и ψ_2 -связывающих орбиталях. Разрыхляющие орбитали свободны. Этим объясняется высокая прочность молекулы H_2O . Конфигурация молекулы имеет вид



Связь осуществляется четырьмя электронами на двух связывающих делокализованных трехцентровых орбиталях (рис. 78). Для молекулы воды орбитали подразделяют по типам симметрии точечной группы C_{2v} : a_1 — симметричные по отношению ко всем операциям; b_1 и b_2 — антисимметричные по отношению к повороту вокруг оси C_2^z (b_1 антисимметрична также к отражению в плоскости yz ; b_2 — в плоскости xz). В этих символах электронная конфигурация молекулы H_2O примет вид (рис. 79)

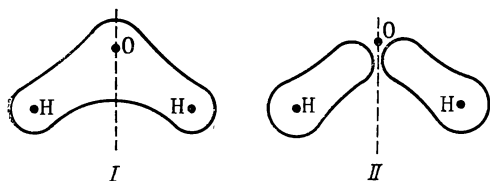
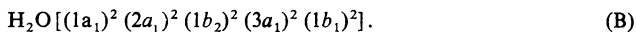


Рис. 78. Трехцентровые орбитали молекулы воды:

I — связывающая орбиталь ψ_1 (симметрия a_1); II — связывающая орбиталь ψ_2 (симметрия b_2)

Указанное отнесение орбиталей подтверждено исследованием фотоэлектронного спектра воды, в котором обнаружены три полосы, отвечающие отрыву электронов с трех высших орбиталей: узкая, характерная для несвязывающих орбиталей, отвечает $MO 1b_1$ [или $2p_x$, см. запись (A)] и две широкие, характерные для свя-

звывающих орбиталей, отвечающих МО $3a_1$ и $1b_2$ [или ψ_2 и ψ_1 , см. запись (A)]. Энергии орбиталей соответственно равны 12,6; 13,7 и 17,22 эВ. Это убедительное доказательство верности представлений о делокализованных молекулярных орбиталях*. Но можно показать, что общее распределение электронной плотности в молекуле такое, как если бы существовало две локализованные двухцентровые связи O—H. Для этого рассмотрим волновую функцию молекулы, учитывая только связывающие электроны.

В основном состоянии на каждой из двух делокализованных молекулярных орбиталей ψ_1 и ψ_2 находятся по два электрона с антипараллельными спинами, иначе говоря, первой орбитали отвечают две спин-орбитали ψ_1 и $\bar{\psi}_1$, второй — также две спин-орбитали ψ_2 и $\bar{\psi}_2$. Напомним, что в такой записи ψ_i и $\bar{\psi}_i$ означают две спин-орбитали, отличающиеся только спином. Координаты четырех электронов обозначаются 1, 2, 3 и 4. Тогда волновая функция молекулы с учетом спинов будет иметь вид определителя (см. § 30):

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \psi_1(3) & \psi_1(4) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \psi_2(3) & \psi_2(4) \\ \bar{\psi}_1(1) & \bar{\psi}_1(2) & \bar{\psi}_1(3) & \bar{\psi}_1(4) \\ \bar{\psi}_2(1) & \bar{\psi}_2(2) & \bar{\psi}_2(3) & \bar{\psi}_2(4) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(4) \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \bar{\psi}_1(1) & \dots & \bar{\psi}_1(4) \end{vmatrix} \quad (43.7)$$

Приступим к так называемому унитарному преобразованию определителя. Добавим к первой строке определителя вторую. Все элементы полученной суммарной строки разделим на два. Результат станет первой строкой нового, преобразованного определителя. Значение определителя останется тем же, что и (43.7), с точностью до множителя. Элементы первой строки будут иметь вид

$$\frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2) = \psi'_1. \quad (43.8)$$

Вычтем из второй строки новую первую. Элементы новой второй строки приобретут вид

$$\frac{1}{2}(\psi_2 - \psi_1) = \psi'_2. \quad (43.9)$$

Аналогичную операцию проделаем со строками третьей и четвертой. Новыми элементами третьей и четвертой строк будут соответственно

$$\frac{1}{2}(\bar{\psi}_1 + \bar{\psi}_2) = \bar{\psi}'_1 \quad (43.10)$$

и

$$\frac{1}{2}(\bar{\psi}_2 - \bar{\psi}_1) = \bar{\psi}'_2. \quad (43.11)$$

* Орбиталь $2a_1$ лежит очень низко, поэтому энергия фотонов ($< 21,2$ эВ) недостаточна для отрыва с нее электронов [к-7]. Орбитали $2a_1$ и имеющая чисто атомный характер $1a_1$ проявляются в рентгеноэлектронном спектре.

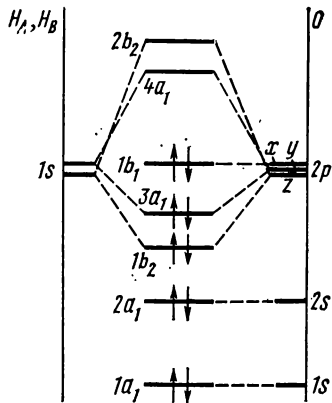


Рис. 79. Схема заполнения МО в молекуле H_2O

Преобразованный определитель

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi'_1(1) & \psi'_1(2) & \psi'_1(3) & \psi'_1(4) \\ \psi'_2(1) & \psi'_2(2) & \psi'_2(3) & \psi'_2(4) \\ \bar{\psi}'_1(1) & \bar{\psi}'_1(2) & \bar{\psi}'_1(3) & \bar{\psi}'_1(4) \\ \bar{\psi}'_2(1) & \bar{\psi}'_2(2) & \bar{\psi}'_2(3) & \bar{\psi}'_2(4) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi'_1(1) \dots \psi'_1(4) \\ \dots \dots \dots \\ \bar{\psi}'_2(1) \dots \bar{\psi}'_2(4) \end{vmatrix} \quad (43.12)$$

совпадает с прежним с точностью до постоянного множителя, т. е. описывает то же самое распределение электронной плотности в молекуле. Не изменится при этом и полная энергия молекулы, а значит, и энергия атомизации. Но молекулярные орбитали ψ' в этом новом описании уже не трёхцентровые, а двухцентровые, локализованные молекулярные орбитали. Действительно, из (43.3), (43.4), (43.8) и (43.9)

$$\psi'_1 = \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2) = \frac{1}{2} [p_z + (s_A + s_B) + p_y + (s_A - s_B)] = \left[\frac{1}{2} (p_z + p_y) + s_A \right], \quad (43.13)$$

$$\psi'_2 = - \left[\frac{1}{2} (p_z - p_y) + s_B \right]. \quad (43.14)$$

Так как p -функции складываются как векторы, то

$$\frac{1}{2} (p_z + p_y) = p_A, \quad (43.15)$$

$$\frac{1}{2} (p_z - p_y) = p_B. \quad (43.16)$$

Суммарные функции p_B и p_A имеют тот же вид, что и все p -орбитали, однако направлены уже не вдоль осей y и z , но p_A — к атому H_A , а p_B — к атому H_B под углом 90° друг к другу (p -орбитали взаимно ортогональны). Подставив (43.15) в (43.13), получим

$$- \psi'_1 = p_A + s_A, \quad (43.17)$$

аналогично

$$\psi'_2 = - (p_B + s_B). \quad (43.18)$$

Теперь ясно, что ψ'_1 состоит из атомных орбиталей только двух атомов, кислорода (p_A) и водорода (s_A), т. е. является двухцентрковой, локализованной на связи $O-H_A$. Аналогично ψ'_2 — двухцентрковая молекулярная орбиталь, локализованная на связи $O-H_B$. Этот результат, полученный строгим путем унитарного преобразования, можно обобщить: линейная комбинация двух независимых МО, многоцентровых, приводит к двум эквивалентным *двухцентровым* МО, причем общее распределение электронной плотности в молекуле (или функция Φ) остается неизменным. Поэтому можно сразу образовать из многоцентровых орбиталей ψ_1 и ψ_2 две эквивалентные МО: $\psi'_1 = \psi_1 + \psi_2$ и $\psi'_2 = \psi_1 - \psi_2$.

В дальнейшем будем использовать этот простой способ. Образование двух эквивалентных локализованных молекулярных орбиталей схематически изображено на рис. 80 как перекрывание функций p_A и s_A и функций p_B и s_B соответственно. Благодаря ортогональности p -орбиталей эквивалентные ЛМО также ортогональны (образуют между собой прямой угол), и молекула H_2O нелинейна. Мы для упрощения

пренебрегли участием $2s$ -орбитали кислорода в связывании. Учет ее вклада приводит к правильному валентному углу (рис. 80, б). Эквивалентные (локализованные) молекулярные орбитали ψ'_1 и ψ'_2 ортогональны, они практически не перекрываются, т. е. не взаимодействуют друг с другом, и поэтому энергия связи молекулы H_2O может быть приближенно представлена как аддитивная величина, т. е. как сумма энергий двух связей $\text{O}-\text{H}$. Таким образом при помощи преобразованных

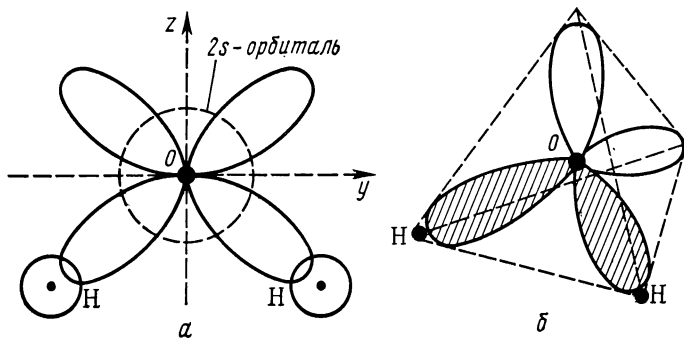


Рис. 80. Образование двух эквивалентных локализованных МО (а) и направление локализованных МО в молекуле воды (б); связывающие орбитали заштрихованы, орбитали неподеленных пар — без штриховки

молекулярных орбиталей приближенно описаны наблюдаемые свойства — геометрическая конфигурация (т. е. направленность валентности) и аддитивность энергии связи. Так же описывается аддитивность и других свойств молекулы H_2O , например дипольного момента и поляризуемости. Последняя может быть представлена как сумма поляризуемости двух связей $\text{O}-\text{H}$ исходя из того, что электронные облака локализованных МО независимы друг от друга. Результат получим тот же, что и в методе ВС, с тем различием, что исходим из принадлежности электронов всем ядрам молекулы и пользуемся локализованными орбиталями лишь как удобным приемом, облегчающим наглядное описание.

Рассмотрим молекулярные орбитали другой трехатомной молекулы — радикала BeH_2 , имеющей линейное строение (рис. 81). Электронные конфигурации атомов: $\text{H}[1s]$ и $\text{Be}[1s^2 2s^2]$. Орбиталь $1s^2$ бериллия сохраняет свой атомный характер. Молекулярные орбитали, следующие за ней, строим из $1s$ -орбиталей атомов H и $2s$ - и $2p$ -орбиталей атома Be . Сначала строим групповые орбитали из $1s$ -АО водорода — s_A и s_B . Они принадлежат к той же точечной группе симметрии $D_{\infty h}$, что и сама молекула, и имеют вид

$$\sigma_g = s_A + s_B \quad \text{и} \quad \sigma_u = s_A - s_B.$$

Первая из них имеет ту же симметрию (g), что и $2s$ -орбиталь атома Be , вторая одинакова по симметрии с $2p_z$ -орбиталью бериллия (u). Соответствующие комбинации групповых орбиталей с орбиталями $2s(\text{Be})$ и

$2p_z$ (Be) дают четыре трехцентровые орбитали: две связывающие

$$\begin{aligned}\psi_1 &= s_{Be} + (s_A + s_B) \quad \text{симметрия } \sigma_g, \\ \psi_2 &= p_{Be} + (s_A - s_B) \quad \text{симметрия } \sigma_u\end{aligned}$$

и две разрыхляющие

$$\begin{aligned}\psi_3 &= s_{Be} - (s_A + s_B) \quad \text{симметрия } \sigma_u, \\ \psi_4 &= p_{Be} - (s_A - s_B) \quad \text{симметрия } \sigma_g.\end{aligned}$$

Орбитали $2p_x$ и $2p_y$ атома бериллия, отличные по симметрии от орбиталей σ_g и σ_u , с ними не комбинируют и образуют в молекуле несвязывающие $\pi_x = \pi_y$ -орбитали. Шесть электронов молекулы размещаются на $1s$ -орбитали бериллия и на двух связывающих σ -орбиталях. Несвязывающие $\pi_x = \pi_y$ -орбитали свободны:

$$\text{BeH}_2 [1s_{Be}^2 \sigma_g^2 \sigma_u^2] \quad \text{или} \quad \text{BeH}_2 [1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 1\sigma_u^2].$$

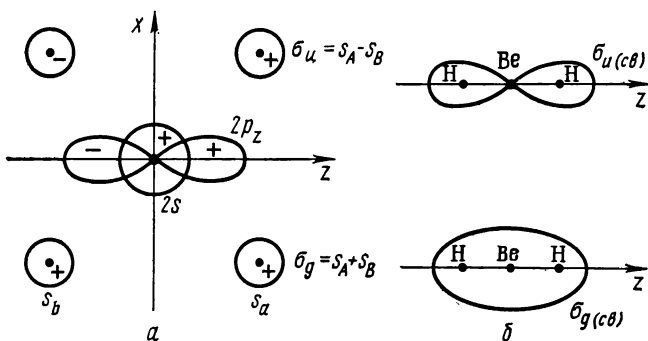


Рис. 81. Молекулярные орбитали BeH_2 :

a — АО атома бериллия ($2s$ и $2p_z$) и групповые орбитали атомов водорода; b — связывающие σ -орбитали BeH_2

Так же как и для молекулы H_2O , трехцентровые молекулярные связывающие σ -орбитали можно преобразовать в локализованные двухцентровые. π -Орбитали в этом преобразовании не участвуют, так как имеют другую симметрию. Образует эквивалентные МО путем линейной комбинации трехцентровых МО, как было сделано для молекулы H_2O :

$$\begin{aligned}\psi'_1 &= \psi_1 + \psi_2 \quad \text{и} \quad \psi'_2 = \psi_1 - \psi_2, \\ \psi'_1 &= \frac{1}{2}(p_{Be} + s_{Be}) + s_A, \quad \psi'_2 = \frac{1}{2}(p_{Be} - s_{Be}) - s_B.\end{aligned}$$

Орбитали ψ'_1 и ψ'_2 — двухцентровые, первая для атома Be и H_A , вторая для атома Be и H_B . Стоящие в скобках суммы p - и s -АО бериллия — это гибридные sp -функции, называемые гибридными орбиталями, обозначенные символом q . С их помощью запишем эквивалентные (локализованные) молекулярные орбитали:

$$\psi'_1 = q + s_A, \quad \psi'_2 = q + s_B.$$

Как видно, и здесь описание молекулы может быть сведено к локализованным орбиталям. Две пары связывающих электронов обеспечивают две связи, и каждая связь может считаться ординарной.

Аналогично тому как это сделано для молекул H_2O и BeH_2 , можно составить исходя из соображений симметрии четырехцентровые орбитали для молекулы CH_4 , плоской (D_{3h}) и ей подобных, и показать, что они преобразуются к эквивалентным локализованным молекулярным орбиталям. При этом центральный атом участвует в ЛМО гибридными sp^2 -функциями, направленными в плоскости под углом 120° . И, наконец, таким же образом пятицентровые МО в молекуле метана преобразуются к четырем ЛМО, направленным от атома С к четырем атомам Н под углами $109^\circ 28'$. Ввиду важности молекулы CH_4 как родоначальника органических соединений рассмотрим ее особо.

Конфигурация молекулы CH_4 изображена на рис. 71. Она относится к точечной группе симметрии T_d . Атом С находится в центре тетраэдра, атомы Н — в вершинах последнего. Все расстояния С—Н одинаковы, углы НСН равны $109^\circ 28'$. Для метана, как и для воды и CH_2 , молекулярные орбитали многоцентровые. Если записать их как линейные комбинации атомных орбиталей, надо учесть четыре $1s$ -АО водородных атомов s_a, s_b, s_c и s_d и четыре внешние орбитали атома углерода $2s, 2p_x, 2p_y$ и $2p_z$, всего восемь АО ($1s^2$ -электроны углерода сохраняют атомный характер). МО образуется также восемь: четыре связывающие, на которых в основном состоянии молекулы разместятся восемь валентных электронов, и четыре разрыхляющие, свободные от электронов. Это обеспечивает высокую стабильность молекулы CH_4 . Все восемь молекулярных орбиталей метана можно изобразить одной формулой (для упрощения опустим коэффициенты при АО):

$$\Psi = \chi_C \pm (s_a \pm s_b \pm s_c \pm s_d), \quad (43.19)$$

где χ_C — одна из валентных орбиталей углерода. Четыре АО углерода имеют разную симметрию относительно операций группы T_d и поэтому не могут участвовать все вместе в одной молекулярной многоцентровой орбитали. Чтобы правильно записать знаки при АО в связывающих многоцентровых МО, воспользуемся схемой, отображающей их свойства симметрии. В центре куба (рис. 82) поместим атом углерода, а четыре атома водорода — в противоположных вершинах a, b, c, d . Орбиталь $2s$ углерода, обозначенная s_* , сферически симметрична и будет перекрываться со всеми четырьмя $1s$ -орбиталями атомов $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c$ и H_d . Этому отвечают четыре знака «+» в формуле (43.19):

$$\Psi_1 = s_* + s_a + s_b + s_c + s_d.$$

Орбиталь $2p_x$ положительной областью будет перекрываться с орбиталями s_a и s_b , а отрицательной — с орбиталями s_c

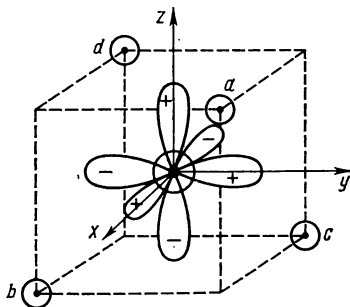


Рис. 82. Схема образования МО молекулы метана

и s_d . Соответственно располагаются знаки в формуле (43.19):

$$\psi_2 = p_x + s_a + s_b - s_c - s_d.$$

Аналогично

$$\psi_3 = p_y + s_a - s_b + s_c - s_d,$$

$$\psi_4 = p_z + s_a - s_b - s_c + s_d.$$

Орбиталь $2s$ отличается по энергии от трех вырожденных p -орбиталей, поэтому четырем многоцентровым связывающим орбиталам, несомненно, отвечают два разных уровня энергии: E_1 для ψ_1 , симметрия a_1 , и E_2 трижды вырожденный для ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 , симметрия t_2 . Существование именно двух уровней молекулярных электронов доказано экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии: у метана существуют два первых потенциала ионизации: 12,51 эВ (t_2) и 22,39 эВ (a_1)*. Десять электронов молекулы CH_4 распределены следующим образом: два на глубинной $1s$ -орбитали, а восемь валентных электронов на четырех связывающих МО — два на a_1 и шесть на трижды вырожденной орбитали t_2 . Разрыхляющие орбитали свободны. Электронная конфигурация CH_4 : $[1s^2 a_1^2 t_2^6]$.

Четыре многоцентровые орбитали ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 и ψ_4 можно преобразовать путем линейной комбинации в четыре двухцентровые эквивалентные (локализованные) молекулярные орбитали. Например, локализованная МО

$$\psi'_1 = \frac{1}{4} (\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) = \frac{1}{4} [(s_* + s_a + s_b + s_c + s_d) + (p_x + s_a + s_b - s_c - s_d) + (p_y + s_a - s_b + s_c - s_d) + (p_z + s_a - s_b - s_c + s_d)] = \frac{1}{4} (s_* + p_x + p_y + p_z) + s_a.$$

Аналогично

$$\psi'_2 = \frac{1}{4} (s_* + p_x - p_y - p_z) + s_b,$$

$$\psi'_3 = \frac{1}{4} (s_* - p_x - p_y + p_z) + s_c,$$

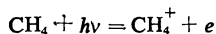
$$\psi'_4 = \frac{1}{4} (s_* - p_x + p_y - p_z) + s_d.$$

Каждая из этих ЛМО составлена комбинацией АО только двух центров: атома С и одного из атомов Н, следовательно, является двухцентрковой, локализованной на связи С—Н. Стоящие в скобках комбинации четырех АО углерода — гибридные q -функции, называемые sp^3 -гибридными орбиталями. Через них ЛМО можно записать так:

$$\psi'_1 = q_1 + s_a, \quad \psi'_2 = q_2 + s_b, \quad \psi'_3 = q_3 + s_c, \quad \psi'_4 = q_4 + s_d.$$

Эквивалентные двухцентровые ψ' орбитали, локализованные на связях С—Н, направлены под углом $109^\circ 28'$ к вершинам тетраэдра a , b , c и d .

* Существование двух первых потенциалов ионизации молекулы означает, что фотоны вызывают ионизацию по схеме



двумя разными путями: вырывают электрон с a_1 - или с t_2 -орбитали. Энергия фотоэлектронов, образованных этими двумя путями, различна.

Они ортогональны, т. е. не перекрываются, и поэтому взаимодействуют друг с другом слабо.

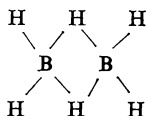
Эта независимость двухцентровых орбиталей удобна для описания направленности четырех связей С—Н в метане, их равной длины и аддитивности энергии связи молекулы. Метан ведет себя так, как если бы в его молекуле существовали четыре независимые связи С—Н, каждая из которых бы осуществлялась локализованной парой электронов, по одному с орбитали атома водорода и по одному с гибридной орбитали атома углерода. Однако в действительности электроны делокализованы, а гибридизация — не физическая реальность, а удобный математический прием.

Волновая функция молекулы, построенная из делокализованных молекулярных орбиталей восьми электронов путем математического преобразования, была приведена к виду, выражающему то же самое распределение электронной плотности и ту же полную энергию через локализованные молекулярные орбитали. Но физическая сущность связи в молекуле от этого не изменилась, электроны по-прежнему делокализованы и принадлежат всем ядрам молекулы. Локализованные молекулярные орбитали удобны, но делокализованные — реальны. Это хорошо проявляется, согласно Дьюару, в делении свойств молекул на коллективные и одноэлектронные. Коллективные свойства зависят от всей совокупности электронов молекул. К коллективным свойствам относятся геометрическая конфигурация, полная энергия, а следовательно, также и энергия атомизации молекулы. Поскольку коллективные свойства описываются волновой функцией молекулы, а ее можно выразить в определенных случаях не только через делокализованные МО, но и через эквивалентные локализованные МО, то при этом и стереохимия таких молекул, и их энергетика (и другие коллективные свойства) могут рассматриваться на основе представлений о локализованных связях и аддитивности свойств.

Точные квантовомеханические расчеты последних лет для молекул CH_4 , C_2H_6 , C_3H_7 и т. п. показали, что ЛМО в этих молекулах совпадают с одноцентровыми основными АО (например, $1s$ -атома углерода), с одноцентровыми АО неподеленных пар (как в аммиаке или воде), с локализованными двухцентровыми орбиталями связей электронов пар. Оказалось, что ЛМО возможно переносить из молекулы в молекулу, как ЛМО связи СН из CH_4 в C_2H_6 и др. [40]. Эти орбитали в гомологическом ряду метана и его производных практически одинаковы. Наиболее наглядно это показывает сравнение карт электронной плотности, где распределение для СН-связи полностью переносимо из одной молекулы в другую. Поэтому наблюдается переносимость свойств связи (прочность, длина, поляризуемость и т. д.) в гомологических рядах и рядах родственных молекул, как CO , CO_2 , COS и т. п. Унитарное преобразование волновой функции молекулы от делокализованных к локализованным орбиталям не меняет ни самой функции, ни распределения плотности, и поэтому описание коллективных свойств молекулы в терминах локализованных связей вполне допустимо. Но при этом исчезают делокализованные МО, ответственные за одноэлектронные свойства [37].

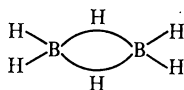
Одноэлектронные свойства зависят от состояния отдельного электрона в молекуле, как, например, потенциал ионизации молекулы или энергия возбуждения электрона. Именно измерение этих свойств различными методами, в первую очередь методом фотоэлектронной спектроскопии, доказывает справедливость представления о делокализованных молекулярных орбиталях. Поэтому строгое рассмотрение таких важных одноэлектронных свойств молекул, как их спектры и потенциалы ионизации, возможно только на основании представлений о делокализованных МО [к-18].

Остановимся вкратце и на соединениях, таких, как B_2H_6 , получивших в методе ВС название «молекул с дефицитом электронов». В методе МО ЛКАО они не требуют особого выделения, в них как раз столько валентных электронов, сколько нужно для заполнения всех связывающих МО. Возьмем, например, молекулу B_2H_6 :



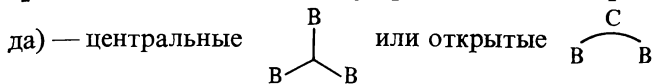
Все атомы лежат в одной плоскости листа σ_h , кроме двух «мостиковых» атомов H, один из которых расположен над плоскостью σ_h , другой — под ней. Молекулярные орбитали строим обычным способом из шести $1s$ -орбиталей атомов H и восьми валентных $2s$ - и $2p$ -орбиталей двух атомов B. Остовные $1s$ -орбитали атома бора и в молекуле сохраняют свой одноцентровый атомный характер. Таким образом возникают из 14 АО ($6 + 2 \times 4 = 14$) столько же МО, из них две несвязывающие, антисимметричные по отношению к отражению в плоскости σ_h , шесть связывающих и шесть разрыхляющих. В молекуле B_2H_6 есть 16 электронов. Из них четыре занимают две остовные орбитали у атомов B, остальные 12 заполняют все 6 связывающих орбиталей. Отсюда и устойчивость молекулы. Аналогично структура и свойства других молекул бороводородов, карбидов бора и карборанов хорошо описываются в методе МО ЛКАО исходя из представления о делокализованных МО.

Можно ли преобразовать делокализованные МО в B_2H_6 и других молекулах бороводородов и им подобных соединений только к двухцентровым локализованным МО, как для CH_4 ? Очевидно, нет, поскольку валентных электронов в них недостаточно, чтобы заселить каждую «связь» парой электронов. Так, в B_2H_6 валентных электронов 12, а «связей» в формуле 8. Однако преобразование к локализованным МО возможно и здесь; при этом электронная плотность разлагается на плотность двухцентровых ЛМО концевых связей B—H и плотность трехцентровых «мостиковых» связей B—H—B. Для молекулы B_2H_6 схема ЛМО имеет вид



Такие ЛМО трехцентровых мостиковых связей B—H—B и B—B—B (например, в B_5H_{11} и др.) или C—C—C и B—C—B (в карборанах) широко

применяются при описании соединений бора [34]. Различают два типа трехцентровых связей между тремя атомами бора (или бора и углерода)



Точные расчеты метода ССП МО ЛКАО указывают на переносимость распределения электронной плотности как двухцентровых, так и трехцентровых связей из одной молекулы бороводородов в другие.

О теоретическом предсказании равновесных конфигураций молекул. Из рассмотренного материала видно, что ни о каком предсказании равновесной конфигурации молекулы не было речи ни в методе ВС, ни в методе МО в рамках принятых приближений; напротив, конфигурация молекулы, например CH_4 или H_2O , была определена экспериментально, а гибридные орбитали центрального атома в ВС-методе строились из расчета, чтобы их оси были направлены так, как требует геометрия молекулы. Аналогично в МО-методе молекулярные орбитали строились в соответствии с известной симметрией молекулы. Какими же возможностями мы обладаем для предсказания равновесной конфигурации?

Единственный строгий путь — это решение уравнения Шредингера в возможно высоком приближении *ab initio*. При этом энергия рассчитывается как функция всех независимых параметров. Строится потенциальная поверхность, находится ее минимум, координаты этого минимума дают равновесные значения для всех межъядерных расстояний в молекуле, т. е. ее равновесную конфигурацию. При полном расчете потенциальной поверхности может быть найден не один минимум, а два или более. Это говорит о возможности существования у молекулы двух или более изомеров (структурных, пространственных, оптических, поворотных). Часто возникает вопрос не о полной потенциальной поверхности, а лишь о предпочтительности той или иной из возможных конфигураций, например для переходного состояния или короткоживущих частиц (радикалов). В этом случае выполняют неэмпирический расчет для нескольких заданных конфигураций и находят ту, которая обладает наименьшей энергией. Однако из-за трудности неэмпирических расчетов часто пользуются полуэмпирическими методами, которые не дают, однако, полной уверенности в правильности полученных результатов, а также различными способами, не имеющими строгого теоретического обоснования. В методе МО используют для предсказания конфигураций простейших молекул так называемые корреляционные диаграммы Уолша [41]. В качестве примера рассмотрим подобную диаграмму для молекул XH_2 (BeH_2 , BH_2 , CH_2 , NH_2 , OH_2). Трехатомная молекула XH_2 может быть линейной ($D_{\infty h}$) или нелинейной (C_{2v}). Исходят из того, что симметрия МО определяется симметрией равновесной конфигурации. Затем сравнивают, для каких орбиталей при заполнении их нужным числом электронов энергия системы минимальна. Если энергия минимальна для орбиталей, отвечающих линейной молекуле ($D_{\infty h}$), молекула линейна, и наоборот. Мы уже знакомы с орбиталями линейной молекулы (BeH_2) и нелинейной (H_2O). Это σ_g, σ_u и $\pi(D_{\infty h})$ и a и b в (C_{2v}). На рис. 83 энергии орбиталей для двух типов

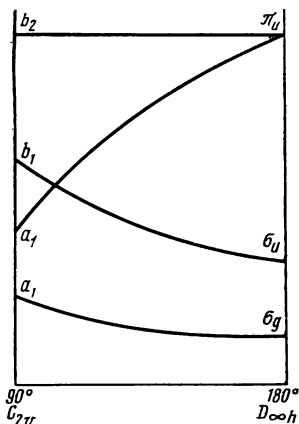


Рис. 83. Диаграмма Уолша

симметрии нанесены на вертикальные оси (исключая внутреннюю орбиталь, сохраняющую характер АО атома X, это $1\sigma_g$ в линейной или $1a_1$ в нелинейной молекуле XH_2). При уменьшении угла от 180° до 90° орбитали изменяют симметрию и энергию. Как всегда, при понижении симметрии (здесь от $D_{\infty h}$ до C_{3v}) вырожденные уровни расщепляются. При этом из $\pi_x = \pi_y$ -орбиталей ($D_{\infty h}$) получаются две орбитали симметрии a и b (C_{2v}).

Молекула BeH_2 имеет четыре внешних электрона. Им для размещения нужны две орбитали. Как видно из рис. 83, энергия на орбиталях $2\sigma_g$ и $1\sigma_u$ ниже, чем на $2a_1$ и $3a_1$ (или на $2a_1$ и $1b_2$), значит, в основном состоянии молекула BeH_2 — линейна. Молекулы BH_2 (пять внешних электронов), CH_2 (шесть)

NH_2 (семь) и OH_2 (восемь) должны быть, согласно диаграмме Уолша, нелинейными. Например, семи внешним электронам NH_2 в линейной молекуле отвечала бы конфигурация $(2\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\pi_u)^3$, а в нелинейной $(2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1$. В линейной молекуле три электрона находятся на орбитали самой высокой энергии, а в угловой — только один. Поэтому молекула NH_2 в основном электронном состоянии нелинейна. Однако даже лучшие обобщения, не обоснованные строгой теорией, могут подвести при предсказании неизвестных фактов*. Это относится и к предсказанию в методе ВС, основанном на электронной конфигурации центрального атома в молекулах (см. § 42). Здесь также предполагается определенная гибридизация АО и отвечающая ей равновесная конфигурация (табл. 23).

По своей предсказательной возможности близка к концепции гибридизации теория, учитывающая электростатическое отталкивание локализованных пар электронов [к-19]. Согласно этой теории электронные облака связей и облака неподеленных пар выбирают направления, при которых их отталкивание минимально. Если таких пар четыре, то они должны быть направлены к вершинам тетраэдра, как в молекуле CH_4 . У молекулы NH_3 также четыре пары электронов — три связевых и одна неподеленная. Опять имеем тетраэдр, в центре его атом N, в трех вершинах атомы H, четвертая занята неподеленной парой. Так как неподеленная пара не вполне эквивалентна связевой паре, угол при вершине молекулы NH_3 несколько меньше тетраэдрического. И в молекуле H_2O четыре локализованные пары, из них две неподеленные. Атом O занимает центр тетраэдра, два атома H и две неподеленные пары — его вершины. По тем же причинам, что и в NH_3 , и угол HOH отличается от тетраэдрического ($104^\circ 31' 23''$). Эта концепция, развиваемая

* Диаграммы Уолша составлены на основе упрощенных предположений относительно энергии электронов в молекуле. Это их уязвимое место. В последнее время появились работы, в которых диаграммы Уолша построены на основе квантовомеханических расчетов [28], [29].

Таблица 23. Ожидаемые
равновесные конфигурации молекул

Гибридные орбитали*	Равновесная конфигурация
sp, pd	Линейная $XY_2, D_{\infty h}$
$sd, (p^2)$	Угловая XY_2, C_{2v}
$sp^2, dp^2, sd^2, (d^3)$	Плоский равносторонний тре- угольник XY_3, D_{3h}
$(p^3), pd^2$	Пирамида XY_3, C_{3v}
sp^3, sd^3	Тетраэдр XY_4, T_d
dsp^2, d^2p^2	Квадрат XY_4, D_{4h}
dsp^3, d^3sp	Тригональная пирамида $XY_5,$ D_{3h}
d^2sp^3	Октаэдр XY_6, O_h
d^4sp^3	Треугольный додекаэдр $XY_8,$ D_{2d}
d^5p^3	Антипризма XY_8, D_{4d}
$f^3d^5sp^3$	Икосаэдр XY_{12}, I_h

* В скобках указаны негибридные эквивалентные орбитали, отвечающие той же конфигурации.

Гиллеспи, по нашему мнению, не имеет принципиальных преимуществ перед концепцией гибридизации в методе локализованных пар и не всегда ее предсказания верны*. Наконец, всегда остается возможность оценить конфигурацию молекулы сравнительным методом, основанным на периодическом законе, и это один из наиболее надежных способов. Тем же методом вполне удовлетворительно оцениваются и межъядерные равновесные расстояния [к-42]. Можно также переносить значения длины связи из простейших молекул в более сложные, если не требуется высокой точности. Часто длину связи оценивают как сумму так называемых *ковалентных радиусов* атомов: $r_{AB} = R_A + R_B$. Так как изолированных атомов в молекуле не существует, естественно, что понятие атомных радиусов является чисто эмпирическим. Разделив пополам межъядерное расстояние в гомонуклеарных двухатомных молекулах Cl_2, Br_2, I_2 и других или в кристаллах элементов C, Si и других, находят радиусы атомов Cl, Br, I, C, Si и др. В эти величины вводят эмпирические поправки, как, например, в R_H или R_F , для лучшего согласия с опытными значениями r_{AB} . Так получена система ковалентных радиусов Полинга. Для соединений с заметной полярностью связи используют формулу Шумейкера — Стивенсона:

$$r_{AB} = R_A + R_B - \beta(\chi_A - \chi_B),$$

где $\beta \approx 0,09$; χ_A и χ_B — электроотрицательности атомов.

Ковалентные радиусы атомов ($10^{-10}M$) по Полингу приведены ниже.

* Так модель Гиллеспи не способна предсказать соотношения валентных углов в парах молекул ZX_3Y и ZX_2Y_2 [27]. Последние квантовохимические расчеты показывают, что в нормальных ковалентных молекулах существенно только отталкивание связевых электронов и степень изгиба в молекулах типа H_2O определяется в основном относительным расщеплением $np-n_s$ -уровней в центральном атоме.

Радиус:	Н				
	В	С	N	O	F.
в ординарной связи	0,88	0,771	0,70	0,66	0,64
в двойной связи	0,76	0,665	0,60	0,55	0,54
в тройной связи	0,68	0,602	0,547	0,50	
		Si	P	S	Cl
в ординарной связи		1,17	1,10	1,04	0,99
в двойной связи		1,07	1,00	0,94	0,89
в тройной связи		1,00	0,93	0,87	
		Ge	As	Se	Br
в ординарной связи		1,22	1,21	1,17	1,14
в двойной связи		1,12	1,11	1,07	1,04
		Sn	Sb	Te	I
в ординарной связи		1,40	1,41	1,37	1,33
в двойной связи		1,30	1,31	1,27	1,23

§ 44. Строение молекул и свойства некоторых важнейших соединений углерода (этан, этилен, ацетилен)

Атом углерода, имеющий во внешней оболочке 4 электрона, отличается от других атомов постоянной валентностью, так как он не вносит в электронную структуру молекулы ни неподеленных пар электронов, ни вакантных низколежащих орбиталей. Поэтому молекулы его соединений не способны к образованию донорно-акцепторных связей с другими молекулами через атом углерода*. В то же время между атомами С могут возникать прочные связи, так как малые размеры электронной оболочки благоприятствуют хорошему перекрыванию атомных орбиталей углерода. Благодаря этому углерод обладает уникальной способностью образовывать из одинаковых атомов длинные цепочки, составляющие углеродный скелет бесчисленных молекул органических веществ. Указанные свойства углеродного атома привели к выделению химии его соединений в особую науку — органическую химию. Рассмотрим особенности строения молекул и электронной структуры некоторых родоначальников важнейших классов органических соединений.

Этан C_2H_6 (рис. 84) — первый после метана член гомологического

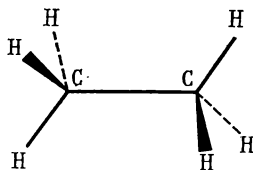


Рис. 84. Пространственная формула молекулы этана:

— — — — — связи в плоскости рисунка, ► — связи, выступающие вперед; — — — — — связи, уходящие за плоскость

ряда алканов (углеводородов с формулой C_nH_{2n+2}). Две группы CH_3 соединены между собой через атомы углерода (углерод — углеродная связь). При рассмотрении электронной структуры молекулы в методе локализованных молекулярных орбиталей общее электронное облако молекулы разлагается на семь σ -связей: одну С—С и шесть С—Н. Углы

* Исключением является двухатомная молекула СО (см. также с. 184).

между связями при каждом углеродном атоме тетраэдрические*. Длины связей $r(\text{C}-\text{C}) = 1,5340(11) \times 10^{-10}$ м; $r(\text{C}-\text{H}) = 1,1122(12) \times 10^{-10}$ м. Средние энергии связей $\bar{E}(\text{C}-\text{C}) = 344$ кДж/моль и $\bar{E}(\text{C}-\text{H}) = 413$ кДж/моль. Как видно (см. табл. 21), средняя энергия связи $\text{C}-\text{H}$ в C_2H_6 и других углеводородах C_nH_{2n} практически одинакова; также практически постоянна и длина связи $\text{C}-\text{H}$ (от C_2H_6 до $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ она возрастает всего на $0,02 \cdot 10^{-10}$ м) и длина связи $\text{C}-\text{C}$ в алканах ($1,533 \pm 0,003 \times 10^{-10}$ м). Эта переносимость свойств (и фрагментов) из одного углеводорода в другой позволяет при описании электронной структуры алканов широко использовать локализованные молекулярные орбитали для двухцентровых связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$. Высокая прочность связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ в этане обуславливает его хорошо известную химическую инертность при обычной температуре, так же как инертность и других алканов, получивших в свое время название «химических мертвецов». Молекула этана может быть отнесена к нежестким молекулам. Для нее характерна возможность вращения одного квазижесткого фрагмента CH_3 относительно другого (*внутреннее вращение*).

Электронное облако σ -связи $\text{C}-\text{C}$ имеет осевую симметрию, поэтому внутреннее вращение одной группы CH_3 в молекуле относительно другой не должно вызывать деформации связи и может быть *свободным*. Опыт показывает, что при комнатной температуре это движение тормозится. Причина торможения — взаимодействие несвязанных между собой атомов H в двух CH_3 -группах, выраженное в отталкивании электронной плотности связей. Если CH_3 -группы расположены так, как показано на рис. 85, *a* (шахматная форма), атомы H максимально удалены друг от друга, их отталкивание минимально. Такое расположение ядер отвечает устойчивой равновесной конфигурации с минимумом потенциальной энергии. При расположении затененной формы (см. рис. 85, *b*) атомы H сближены до предела, отталкивание между двумя фрагментами CH_3 максимально и потенциальная энергия достигает наивысшего значения (V_{\max}). При других положениях величина потенциальной энергии молекулы оказывается промежуточной между двумя экстремальными значениями. Величина V_{\max} называется тормозящим потенциалом внутрен-

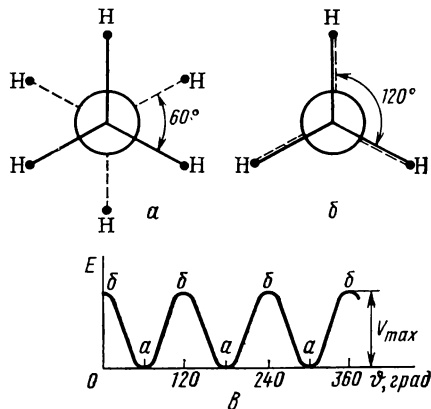


Рис. 85. Проекционные формулы конформаций этана и потенциальная энергия молекулы (молекула рассматривается вдоль связи $\text{C}-\text{C}$):
a — шахматная (заторможенная) конформация;
b — затененная (заслоненная) конформация;
 потенциальная энергия этана

* В действительности углы CCC , CSH и HCH в алканах не равны тетраэдрическому ($109^\circ 28'$), но очень близки к нему. В этане $\angle \text{CSH} = 111^\circ$. Среднее значение для алканов $\angle \text{CCC} = 112,7 \pm 0,1^\circ$. Подробно о геометрии алканов и других органических соединений см. [к-43].

него вращения. При комнатной температуре этан содержит молекулы как богатые, так и бедные энергией. Если энергия вращения фрагментов молекулы ($E_{вр} = kT$) выше, чем тормозящий потенциал ($E_{вр} > V_{max}$), вращение свободно, в противном случае ($E_{вр} < V_{max}$) оно будет заторможено, т. е. осуществляется поворотом одного фрагмента относительно другого на *торсионный* угол, меньший чем 120° (крутильные колебания около положения равновесия). Доля молекул, обладающих при данной температуре T энергией, равной или большей V_{max} , и тем самым способных преодолеть потенциальный барьер, равна фактору Больцмана $e^{-V_{max}/kT}$. Она тем больше, чем ниже барьер и чем выше температура. Поэтому при повышении температуры вещества во все большем числе молекул крутильные колебания будут переходить в свободное вращение. Для молекулы этана тормозящий потенциал составляет всего ~ 13 кДж/моль. Так как комнатной температуре отвечает тепловая энергия $RT \approx 2,4$ кДж/моль, то в этих условиях внутреннего вращения в большинстве молекул этана нет, а происходят крутильные колебания. Однако при повышении температуры тормозящий потенциал может быть преодолён значительным числом молекул.

Явление заторможенного внутреннего вращения наблюдается помимо этана в перекиси водорода, в молекулах замещенных углеводородов и многих других молекулах. Заторможенное внутреннее вращение в молекулах некоторых замещенных углеводородов и в других молекулах приводит к появлению так называемых *поворотных изомеров* или *конформеров*, что легче всего продемонстрировать на 1,2-дизамещенных этана CH_2X-CH_2X . Здесь уже возможны не одна, а две шахматные формы, или *конформации* (рис. 86). Различными конформациями молекулы называют такие расположения ее атомов в пространстве, которые получаются при внутреннем вращении или изгибе связей и которые

нельзя совместить друг с другом [к-44]. Фигура a изображает атомы заместителя в транс-положении, наиболее устойчивом. Эта пространственная форма называется транс-формой или транс-конформацией. Две другие формы — в них заместители X сближены — называют гопс-конформацией (скошенной — франц). Последняя несколько менее устойчива (на 5,9 кДж/моль в 1,2-дихлорэтане). Максимумы на рис. 86 отвечают затененным конформациям. В газообразном и жидком состоянии веществ осуществляется взаимный переход одной конформации в дру-

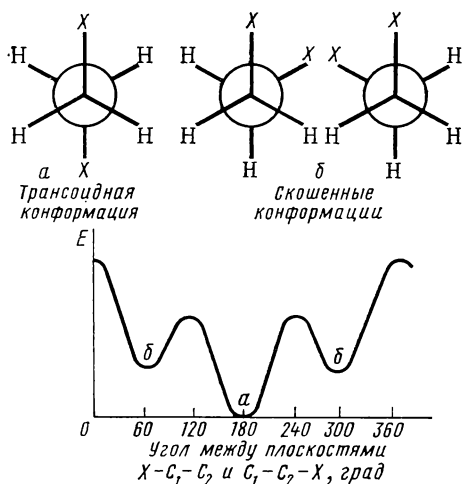
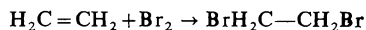


Рис. 86. Конформации и потенциальная энергия 1,2-дизамещенных этана CH_2X-CH_2X

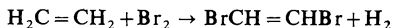
гую и устанавливается термодинамическое равновесие между ними, зависящее от температуры. С ростом последней содержание менее устойчивой гош-формы растет; так как время жизни каждой из конформаций составляет около 10^{-10} с, то их существование можно установить методами электронографии, спектроскопии и другими методами, характеристическое время которых $\tau \ll 10^{-10}$ с. Конформеры могут различаться электрическим дипольным моментом: так, транс-форма $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ неполярна, а гош-форма — полярна, вследствие чего 1,2-дихлорэтан обладает средним дипольным моментом, величина которого растет с температурой (1,27—1,57 Д в интервале 25—315°C, газ). Таким образом, торможение внутреннего вращения сказывается на физико-химических свойствах веществ. Учет этого эффекта важен также при вычислении термодинамических функций веществ и химического равновесия по молекулярным параметрам.

Когда тормозящий потенциал приближается к 100 кДж/моль, внутреннее вращение исключается. Это значит, что два разных расположения атомов в молекуле не могут переходить друг в друга вращением вокруг связи С—С, и возникают две разные конфигурации, как, например, цис- и транс-формы дихлорэтилена. При тормозящем потенциале от 40 до 80 кДж/моль трудно провести различие между конформационной и конфигурационной изомерией*.

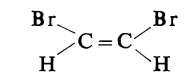
Этилен C_2H_4 — родоначальник класса алкенов (олефинов) — ненасыщенных соединений C_nH_{2n} . Согласно классической органической химии здесь связь $\text{C}=\text{C}$ — двойная. Для этилена характерны реакции присоединения по двойной связи типа



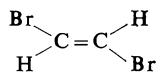
Возможны также реакции замещения типа



с образованием изомеров:



цис-конфигурация



транс-конфигурация

Методом электронографии установлена структура молекулы этилена (рис. 87): все ядра лежат в одной плоскости, углы между направлениями связей очень близки к 120° (угол $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ составляет $121,4^\circ$); длины связей $r(\text{C}-\text{H}) = 1,103 \cdot 10^{-10}$ м, $r(\text{C}=\text{C}) = 1,337 \pm 0,002 \cdot 10^{-10}$ м. Средняя энергия связи $\bar{E}(\text{C}=\text{C}) = 598,3$ кДж/моль. Эти экспериментальные данные позволяют провести описание электронной структуры молекулы при помощи двухцентровых орбиталей метода ЛМО. Плоское строение молекулы и угол между связями $\sim 120^\circ$ (как и в молекуле BF_3) позволяют считать, что в локализованных σ -связях атом углерода участвует гибридными sp^2 -орбиталями. Каждый атом углерода участвует своими

* Подробнее о внутреннем вращении см. [к-20], [к-44] и [к-9].

тремя электронами в трех таких σ -связях: двух С—Н и одной С—С. Еще одну связь С—С образуют не участвующие в гибридизации p_z -электроны, по одному от каждого атома. Так как p_z -орбитали направлены перпендикулярно плоскости молекулы, их перекрыванием образуется π -орбиталь, электронная плотность которой располагается над и под плоскостью молекулы*. Таким образом, связь С—С оказывается двойной симметричной $\sigma\pi$ -связью. На такой ее характер указывает близость длины и энергии связи С—С в этилене и в молекуле C_2 , где связь двойная (см. § 31). Разделяя связь между углеродными атомами в этилене на σ - и π -связь и принимая энергию разрыва σ -связи равной $\bar{E}(C-C) = 346$ кДж/моль, можно приписать π -связи в этилене энергию ~ 250 кДж/моль**. Таким образом, π -связь (С—С) в этилене менее прочна, чем σ -связь, и легче разрывается, чем объясняется склонность этилена к реакции присоединения.

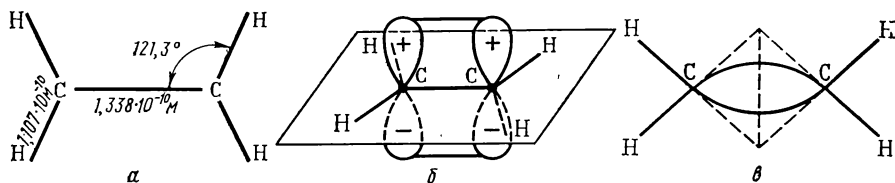


Рис. 87. Молекула этилена:

a — конфигурация молекулы; *b* — схема образования π -связи в молекуле; *c* — схема образования изогнутых «банановых» связей в молекуле

Вращение вокруг двойной связи С=С в отличие от ординарной практически исключено, так как значительное укорочение здесь длины связи С—С по сравнению с этаном приводит к резкому отталкиванию электронных плотностей фрагментов CH_2 при повороте друг относительно друга. В рамках описания двойной связи, как $\sigma\pi$ -связи, это можно объяснить тем, что при повороте одного фрагмента относительно другого должна разорваться π -связь, так как она в отличие от σ -связи не обладает осевой симметрией. Это создает тормозящий потенциал около 250 кДж/моль, что делает вращение невозможным и невозможным переход одной формы в другую путем вращения. В результате этого молекулы *цис*- и *транс*-дибромэтилена, описанные выше, представляют собой две различные равновесные конфигурации, иначе являются конфигурационными изомерами. Им отвечает два минимума на потенциальной поверхности, разделенные высоким барьером.

Описание электронной плотности через локализованные молекулярные орбитали приближенно, так как все электроны в молекуле взаимодействуют. Тем не менее в методе МО широко распространено приближенное описание электронной плотности в молекулах путем

* В многоатомных нелинейных молекулах понятие π -орбиталь связано лишь с симметрией орбитали, с характерной формой электронного облака, но не с моментом импульса, как у линейных молекул.

** $D(C=C) = 598 = (346 + 252)$ кДж/моль.

разделения ее на плотность σ -орбиталей рассматриваемых как локализованные, и плотность π -орбиталей. Это оправдывается тем, что симметрия σ - и π -орбиталей относительно плоскости молекулы различна. Для плоских молекул σ -орбитали лежат в плоскости молекулы (симметричны при отражении в этой плоскости), π -орбитали расположены по обе стороны (антисимметричны при отражении). Хотя электроны σ - и π -орбиталей взаимодействуют, их рассматривают в первом приближении как независимые. Это приближение введено Хюккелем. Как видно на примере этилена, σ (C—C)-связь прочнее, чем π (C—C)-связь. Поэтому можно считать, что по шкале энергии σ -орбитали расположены ниже, чем π -орбитали. А так как с внешними орбиталями связана и реакционная способность, и оптические свойства молекул, то описанию π -орбиталей уделяется большое внимание.

Рассмотрим π -орбиталь в этилене. При этом подход аналогичен принятому ранее для молекулы H_2 . Молекулярные π -орбитали образуются линейной комбинацией p_z -орбиталей двух атомов углерода:

$$\psi_{\pi} = c_1 \chi_{p_{z_1}} + c_2 \chi_{p_{z_2}}$$

в упрощенной записи: $\psi_{\pi} = c_1 p_1 + c_2 p_2$. Эта волновая функция формально аналогична (26.1) применявшейся для молекулы H_2^+ . Поэтому и определитель векового уравнения имеет вид определителя (26.16):

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

Для нормированных атомных волновых функций $S_{11} = S_{22} = 1$. Пренебрегаем интегралами перекрытия ($S_{12} = S_{21} = 0$) и, используя обозначения (см. § 26)

$$\begin{aligned} H_{11} = H_{22} &= \alpha && \text{(кулоновский интеграл),} \\ H_{12} = H_{21} &= \beta && \text{(резонансный интеграл),} \end{aligned}$$

получим

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

или

$$(\alpha - E)^2 = \beta^2.$$

Отсюда энергии π -орбиталей равны

$$E_{\pi_1} = \alpha + \beta \quad \text{и} \quad E_{\pi_2} = \alpha - \beta$$

для связывающей и разрыхляющей орбиталей соответственно. Волновая функция связывающей орбитали имеет вид

$$\psi_{\pi_1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 + p_2), \quad (44.1)$$

разрыхляющей

$$\psi_{\pi_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (p_1 - p_2), \quad (44.2)$$

где p — атомные p_z -орбитали. Схема заполнения π -орбиталей приведена на рис. 88. Два электрона заполняют связывающую π -орбиталь, раз-

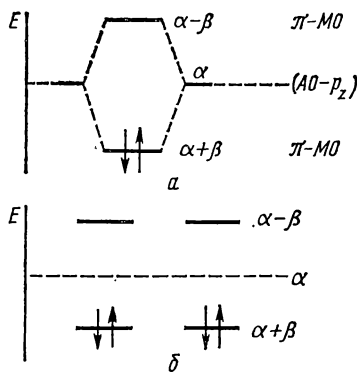


Рис. 88. Схема заполнения π -МО этилена (а) и ацетилена (б)

рыхляющая π^* -орбиталь свободна. Энергия π -электронов $E_\pi = 2\alpha + 2\beta$. Так как энергия двух $2p_z$ -электронов в атомах углерода равна 2α , энергия диссоциации π -связи $D_\pi = -2\beta$. Кулоновский интеграл α и резонансный интеграл β имеют значения, отличные от тех, которые имеют α и β для молекулы H_2 . Так как π -орбитали лежат выше, чем σ -орбиталь, то при возбуждении молекулы наиболее вероятен электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$. Квант энергии, вызывающий такой переход (он равен -2β), велик, и этилен поглощает свет в ультрафиолетовой области. Еще больше энергии требует переход $\sigma \rightarrow \pi^*$ и, наконец, $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Такие кванты лежат в далекой

ультрафиолетовой области. Поэтому этилен не окрашен.

Ацетилен C_2H_2 — первый представитель ряда алкинов C_nH_{2n-2} . Молекула C_2H_2 , согласно экспериментальным данным, линейна. Длина связи $r(C \equiv C) = 1,212 \cdot 10^{-10}$ м, $r(C-H) = 1,078 \cdot 10^{-10}$ м. Резкому укорочению связи $C-C$ по сравнению с этаном и этиленом отвечает возрастание энергии разрыва связи: $\bar{E}(C \equiv C) = 782$ кДж/моль. Согласно классическим представлениям, углерод-углеродная связь в ацетилене тройная. Водородные атомы в ацетилене способны к замещению на металл с образованием карбидов, например CaC_2 . Такая же способность к протонизации наблюдается у водорода при атоме $C \equiv N$ в других молекулах; например в $H-C \equiv N$. Это связано с накоплением высокого электронного заряда на тройной связи.

Описание электронной структуры молекулы C_2H_2 в рамках метода локализованных МО исходит из линейности молекулы. Линейное расположение ядер требует sp -гибридизации атомных орбиталей углерода, как в молекуле BeH_2 . Таких гибридных орбиталей у каждого углеродного атома две. По одной из них участвует в образовании двухцентровой σ -связи $C-C$. Каждая из двух локализованных двухцентровых σ -связей $C-H$ образована линейной комбинацией второй sp -гибридной орбитали углеродного атома и $1s$ -орбитали соответствующего атома водорода. Схема образования σ -связей в молекуле C_2H_2 приведена на рис. 89. У каждого атома углерода остается еще по два p -электрона, не участвующих в образовании гибридных атомных орбиталей, это p_x - и p_y -электроны. Линейная комбинация p_x -орбиталей двух углеродных атомов описывает двухцентровую π_x -МО:

$$\psi_{\pi_x} = (1/\sqrt{2})(p_{x_1} + p_{x_2}),$$

а комбинация p_y -орбиталей — двухцентровую π_y -орбиталь $\psi_{\pi_y} = (1/\sqrt{2}) \times (p_{y_1} + p_{y_2})$. Эти π -орбитали вырождены, т. е. отвечают одной и той же энергии. Так как π_x - и π_y -орбитали взаимно ортогональны, их области

максимальной плотности лежат в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Благодаря этому суммарное π -электронное облако имеет цилиндрическую симметрию. Схема заполнения π -орбиталей электронами представлена на рис. 88, б. Вырожденные связывающие орбитали заселены четырьмя электронами. Учитывая еще два электрона, заселяющие углерод-углеродную σ -МО, общее число электронов на связывающих локализованных орбиталях, охватывающих оба углеродных атома, составляет три пары, что отвечает представлению о тройной $\sigma^2\pi^4$ -связи $C \equiv C$ в ацетилене.

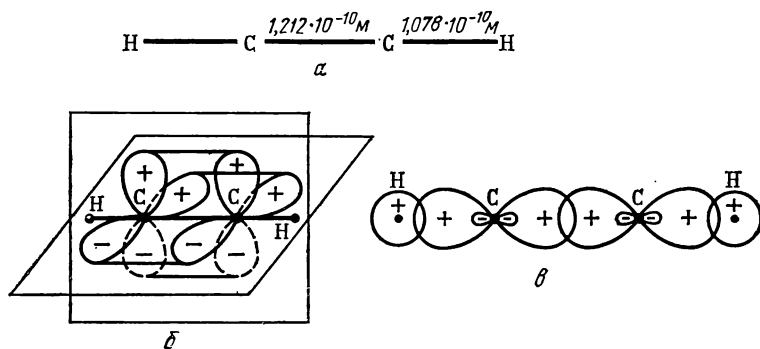


Рис. 89. Молекула ацетилена:

α — конфигурация молекулы; β — схема образования двух π -связей; γ — схема образования σ -связей в молекуле

Подведем краткий итог рассмотрению простейших представителей рядов алканов, алкенов и алкинов, содержащих, согласно классическим представлениям, ординарную, двойную и тройную углерод-углеродные связи. В методе локализованных МО этому соответствуют σ^2 -, $\sigma^2\pi^2$ - и $\sigma^2\pi^4$ -связи. В указанном ряду с ростом кратности связи растет общая прочность, укорачивается расстояние С—С. Вместе с тем благодаря наличию π -связей этилен и ацетилен отличаются от этана химической лабильностью. Одновременно меняется и С—Н-связь в этих соединениях, что можно связать с изменением характера гибридизации орбиталей атома углерода в этом ряду (sp^3 в этане, sp^2 в этилене и sp в ацетилене); ее длина укорачивается, прочность повышается, растет и способность к протонизации. Характеристики связей представлены в табл. 24.

Наряду с описанием двойной и тройной связей как $\sigma\pi$ - и $\sigma\pi\pi$ -связей возможно и другое описание. В нем исходят из тетраэдрической направленности валентностей углерода и представляют связь в этилене, возникающую при касании двух «тетраэдров» углерода гранями как изогнутую, направленную к вершинам тетраэдров — атомам углерода («банановая связь», см. рис. 87, в). Если принять, что длина дуги изогнутой связи такая же, как и обычной ординарной связи С—С ($1,54 \cdot 10^{-10} m$ в алмазе), то расчет дает для расстояния С—С в этилене и ацетилене

величины $1,32 \cdot 10^{-10}$ и $1,18 \cdot 10^{-10}$ м соответственно. Это хорошо согласуется с данными табл. 24. Такое описание позволяет также сделать ряд интересных выводов о величине барьеров внутреннего вращения [к-45].

Т а б л и ц а 24. Длина и порядок связи С—С и длина связи С—Н в молекулах простейших углеводородов*

Соединение	Длина связи С—С · 10 ¹⁰ , м	Полный порядок связи С—С по МО ЛКАО	Порядок π-связи по МО ЛКАО	Длина связи С—Н · 10 ¹⁰ , м
Метан	—	—	—	1,107(1)
Этан	1,5340(11)	1	0	1,1122(2)
Этилен	1,337(2)	2	1	1,103(2)
Ацетилен	1,212(2)	3	2	1,078(2)
Бензол	1,399(1)	1,667	0,667	1,101(5)

* В таблице приведены средние межъядерные расстояния r_g , усредненные по всем квантовым состояниям молекулы при данной температуре. Они определяются методом электронографии. Пока только для немногих многоатомных молекул удается рассчитать из r_g равновесные расстояния r_e , вводя поправки, учитывающие колебания молекул. Для метана $r_e(\text{C—H}) = 1,0847 \cdot 10^{-10}$ м.

§ 45. Приближение Хюккеля для систем сопряженных связей. Метод МОХ. Молекулярные диаграммы

Описание электронной структуры большого класса веществ, так называемых *сопряженных* соединений, содержащих чередующиеся двойные и ординарные связи, ведется в рамках метода МО ЛКАО в приближении Хюккеля: σ-связи рассматриваются независимо от π-связей. Молекулярные орбитали π-связей находят отдельно с помощью той или иной разновидности метода МО ЛКАО*. Наиболее простой из них является полуэмпирический метод МО Хюккеля (сокращенно МОХ) — разновидность метода МО ЛКАО, предложенная Хюккелем еще в 1931 г. (не путать с приближением Хюккеля!). Особенности метода Хюккеля:

1. Молекулярная π-орбиталь — одноэлектронная волновая функция — находится при помощи вариационного метода в виде линейной комбинации атомных орбиталей (см. § 26):

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots + c_k\chi_k.$$

Рассмотрим простой случай, когда в образовании сопряженной системы участвуют одинаковые атомы (С), атомные орбитали (χ_i) — это p_z -орбитали углерода, по одной от каждого атома, всего k орбиталей.

2. Вековой определитель построен по типу определителя (26.16), порядок его равен k . Сокращенная запись определителя $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$. Вековой определитель имеет k корней, т. е. решив его, получают k моле-

* Обоснование приближения Хюккеля состоит в том, что сопряженные системы двойных связей чаще всего лежат в одной плоскости. При этом σ-орбитали симметричны по отношению к отражению в этой плоскости, а π-орбитали — антисимметричны, в результате чего возможно их раздельное рассмотрение. Такой подход является приближенным, так как электроны на σ- и π-орбиталях взаимодействуют.

кулярных π -орбиталей ($\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$) с энергиями E_1, E_2, \dots, E_k . В методе МОХ вводится ряд упрощающих предположений, благодаря которым решение векового определителя становится общедоступным.

3. В качестве первого упрощения принимают, что все диагональные матричные элементы $H_{ii} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_i d\tau = \alpha$ равны между собой:

$$H_{11} = H_{22} = \dots = H_{kk} = \alpha.$$

Действительно, H_{ii} — приближенно равен орбитальной энергии электрона в свободном атоме и, таким образом, не зависит от положения атома в молекуле. Постулируется, что α равен потенциалу ионизации электрона в атоме. Как показывает анализ, предположение о постоянстве кулоновского интеграла является удовлетворительным, только если атомы в молекуле можно рассматривать как электронейтральные (для ионов и полярных молекул оно неприемлемо).

4. Второе упрощение состоит в том, что все недиагональные элементы H_{ij} , называемые резонансными интегралами (см. § 26), принимают равными нулю, кроме тех, которые отвечают паре соседних атомов ($H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau = 0$, если i и j — индексы несоседних атомов). Это допущение таит в себе возможность определенных погрешностей, поскольку пренебрегаем влиянием несвязанных атомов.

5. Третье упрощение предполагает постоянство всех резонансных интегралов для пар соседних атомов: $H_{ij} = \int \chi_i^* \hat{H} \chi_j d\tau = \beta$, если i и j — индексы соседних атомов. Это допущение разумно для соединений с неполярной связью и наиболее приемлемо для систем типа бензола, где все атомы С эквивалентны.

6. Все интегралы перекрытия $S_{ij} = 0$. Это четвертое упрощение в методе МОХ. Для нормированных атомных орбиталей все интегралы $S_{ii} = \int \chi_i^* \chi_i d\tau = 1$.

7. В основном состоянии $2n$ электронов молекулы занимают n наиболее низких молекулярных орбиталей. Полная электронная энергия молекулы принимается равной сумме орбитальных энергий всех электронов:

$$E_{\text{молекула}} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i. \quad (45.1)$$

Для обоснования этого постулата принимается, что в формуле орбитального приближения (24.3)

$$E_{\text{молекула}} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i - E_{\text{эл. отг.}} + E_{\text{яд. отг.}}$$

последние два члена — усредненная энергия отталкивания электронов и энергия отталкивания ядер — взаимно компенсируются. В этом же приближении электронная энергия атомов равна сумме орбитальных энергий в атомах, или $2na$. Отсюда энергия диссоциации молекулы, или сумма энергий связей, равна*

$$D = 2na - 2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i. \quad (45.2)$$

* При нечетном числе электронов (45.2) имеет вид $(2n - 1)a - 2 \sum_{i=n}^{i=n-1} E_i - E_n$.

Это допущение Хюккеля наименее обосновано, так как здесь не учитывается энергия межэлектронного отталкивания атомных остовов, в поле которых движется каждый электрон. Однако для нейтральной молекулы с неполярными связями и это допущение Хюккеля удовлетворяет опыту. Как будет видно далее,

$$2 \sum_{i=1}^{i=n} E_i = 2m\alpha + m\beta, \quad (45.3)$$

где m — некоторое число.

8. Кулоновский и резонансный интегралы α и β , как правило, не вычисляются из-за больших математических трудностей, а рассматриваются как параметры, т. е. служат единицами измерения энергии. При их оценке сравнивают результат расчета и экспериментальные данные. Поэтому МОХ — полуэмпирический метод. Перенос значений α и β , полученных для одного класса веществ, в другой (например, из полиенов в ароматические соединения) недопустим и приводит к ошибкам. Внутри одного класса такой перенос возможен и дает при расчете энергий связей приемлемые результаты.

Перечисленные здесь допущения для большинства молекул не имеют достаточных оснований, и для них расчеты методом МОХ не представляют интереса.

Однако есть класс соединений, именно ароматические углеводороды и близкие к ним соединения, для которых метод МОХ дает удовлетворительные результаты при объяснении строения молекул, их электронной структуры и интерпретации спектров. Это первая причина, почему, несмотря на развитие более точных полуэмпирических методов и расчетов *ab initio*, необходимо ознакомиться с методом Хюккеля.

Вторая причина состоит в том, что другие полуэмпирические методы в той или иной степени имеют черты, сходные с методом Хюккеля, и знакомство с ним дает общее представление о полуэмпирических методах квантовохимических расчетов и может облегчить понимание этих методов*.

В органических непредельных соединениях при объяснении химических свойств молекулы и химической активности отдельных ее участков в рамках МОХ широко используют понятия электронной плотности и заряда на атомах, порядка связи и индекса свободной валентности. Характеризующие их величины определяют исходя из представления о молекулярных орбиталях, построенных по методу ЛКАО.

Электронная плотность у атома. Если молекулярная орбиталь, занятая одним электроном, имеет вид

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2,$$

где χ_1 и χ_2 — атомные орбитали, то единичный электронный заряд орбитали условно может быть разделен между двумя атомами в отношении $c_1^2 : c_2^2$, и величины c_1^2 и c_2^2 составляют электронную плотность

* Подробнее о полуэмпирических методах см. [к-21], [к-22], [к-36], [к-51].

у атомов 1 и 2 в единицах заряда электрона. Очевидно, $c_1^2 + c_2^2 = 1^*$ (см. § 34). Молекулярная орбиталь многоатомной молекулы в методе ЛКАО имеет вид

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + \dots = \sum c_r \chi_r.$$

Если она занята одним электроном, то электронная плотность на атоме в единицах заряда электрона равна c_r^2 , а если орбиталь заселена двумя электронами, то — $2c_r^2$.

Если рассматривается не одна, а несколько МО, охватывающих те же самые атомы, то электронная плотность на атоме r равна

$$q_r = \sum n_j c_{jr}^2, \quad (45.4)$$

где r — номер атома; j — номер МО; n — заселенность орбитали ($n = 1$ или 2). Сумма электронной плотности по всем атомам равна общему числу электронов. Как простейший пример рассмотрим двухцентровые локализованные орбитали углерод-углеродной связи в этане, этилене и ацетилене. В каждой из этих молекул атомы С равноправны, поэтому МО имеет тот же вид, что и в молекуле H_2 :

$$\Psi = (1/\sqrt{2})(\chi_1 + \chi_2),$$

где χ_1 и χ_2 — АО углерода, гибридные для σ -связей, и p_z — АО для π -связей. Орбиталь σ^2 -связи в этане заселена двумя электронами, коэффициенты $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$, откуда согласно (45.1)

$$q_1 = q_2 = 2(1/\sqrt{2})^2 = 1.$$

Электронная плотность на атомах равна единице, а $q_1 + q_2 = 2$. Аналогичный расчет для $\sigma^2\pi^2$ -связи в этилене (4 электрона) и $\sigma^2\pi^4$ -связи в ацетилене (6 электронов) дает $q_1 = q_2$ соответственно 2 и 3. Часто рассматривают только π -электронную плотность (πq_r). Согласно (45.1) она равна 1 для атомов С в этилене и 2 в ацетилене. Высокая электронная плотность на атоме углерода приводит к тому, что атом водорода в молекуле ацетилена обладает резко выраженными кислотными свойствами.

Понятие электронной плотности на атоме имеет условный характер. Так, если $q_1 = 1$ и $q_2 = 1$, это не означает, что плотность равна единице в области ядер 1 и 2, а между ними она отсутствует. Электронная плотность имеется и в межъядерном пространстве и достигает максимума вблизи ядер. Но в принятом определении электронной плотности вся она относится только к обоим ядрам, и из $q_1 = q_2 = 1$ можно сделать лишь тот вывод, что она симметрично распределена на связи между двумя ядрами; как в молекуле H_2 (см. рис. 35).

Заряды на атомах. Если атом участвует в образовании связи одним электроном и при этом рассчитанная плотность на атоме $q_r = 1$, то атом принято считать электронейтральным. Если же $q_r \neq 1$, то электронная плотность или скапливается у атома, или «перетекает» к другим. В этом

* В этом приближении интегралами перекрывания пренебрегают.

случае атому можно приписать определенный заряд ζ , выраженный в единицах заряда электрона:

$$\zeta = 1 - q_r. \quad (45.5)$$

В этане $\zeta_1 = \zeta_2 = 1 - 1 = 0$. Чаще всего рассматривается заряд, создаваемый π -электронами. π -Электронный заряд в этилене $\zeta_1 = \zeta_2 = 1 - \pi q_r = 1 - 1 = 0$.

Аналогично π -электронный заряд в ацетилене, где атом участвует двумя p -электронами в π -связи, равен $\zeta_1 = \zeta_2 = 2 - \pi q_r = 2 - 2 = 0$. Таким образом, атомы углерода в С—С связях этана, этилена и ацетилена электронейтральны.

Порядок связи. Порядком связи между атомами r и s называют величину p_{rs} , определяемую как сумму произведения коэффициентов c_{jr} и c_{js} молекулярной орбитали на число электронов, находящихся на орбитали (сумма берется по всем занятым орбитальям):

$$p_{rs} = \sum_{j=1}^{j=m} n_j c_{jr} c_{js}. \quad (45.6)$$

Так, порядок σ -связи С—С в этане равен единице:

$$\sigma p_{12} = 2(1/\sqrt{2})(1/\sqrt{2}) = 1.$$

В соответствии с этим порядок σ -связи С—С во всех углеродных соединениях считают равным единице. Поэтому основное внимание сосредоточено на расчете порядка π -связей. Порядок π -связи в этилене также равен единице:

$$\pi p_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1.$$

В соответствии с этим порядок всех изолированных π -связей в олефинах приняли равным единице. Полный порядок $\sigma\pi$ -связи в этилене: $p_{12} = \sigma p_{12} + \pi p_{12} = 2$. Порядок π -связи в ацетилене равен двум:

$$\pi p_{12} = 4(1/\sqrt{2})(1/\sqrt{2}) = 2.$$

Полный порядок связи в ацетилене p_{12} равен трем. Таким образом, порядок углерод-углеродной связи в этане, этилене и ацетилене равен соответственно одному, двум и трем в согласии с классическим представлением об ординарной, двойной и тройной связях в этих молекулах. В общем случае порядок связи может отличаться от целочисленного, как это наблюдалось в двухатомных молекулах H_2^+ , N_2^+ и др. Дробный порядок связи наблюдается, например, в молекулах полиенов и ароматических углеводородов*.

Данное определение порядка связи является условным, так как величина p_{rs} зависит от приближения для МО. Физический смысл понятен из следующего. Чем больше произведение $c_{jr} c_{js}$, тем более полно пере-

* Произведение $c_{jr} c_{js}$ в (45.6) — отрицательная величина, когда j -я орбиталь является разрыхляющей для пары ядер r и s . Когда один из атомов расположен в узловой точке МО, величина $c_{jr} c_{js} = 0$.

крываются атомные орбитали χ_r и χ_s и тем прочнее связь. Следовательно, порядок связи характеризует ее относительную прочность. Чем прочнее ковалентная связь, тем она короче. Действительно, существует соответствие между порядком связи, ее прочностью и длиной. В табл. 24 эти характеристики сравниваются для С—С-связи в этане, этилене и ацетилене. Зависимость длины связи от порядка связи (рис. 90) часто используют для расчета длины связи С—С, если известен ее порядок, и наоборот.

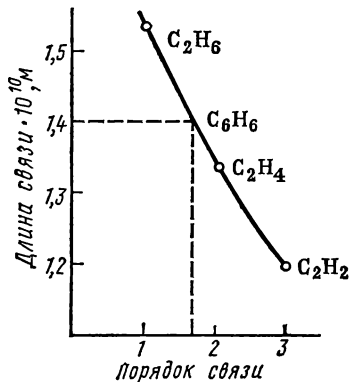
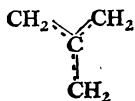


Рис. 90. Зависимость длины связи от порядка связи

Индекс свободной валентности. При объяснении реакционной способности органических соединений с неопределенными связями часто используют индекс свободной валентности. Можно показать, что максимальное число σ - и π -связей (вернее сумма порядков связей), в которых может участвовать атом углерода, $N_{\max} = 4,732$. Такая возможность реализуется в гипотетическом радикале триметилен-метана у центрального атома



Он участвует в трех σ -связях и в трех π -связях, порядок каждой из которых согласно расчету равен $\sqrt{3}/3$. Число $N_{\max} = 3 + 3(\sqrt{3}/3) = 4,732$. Если атом углерода в соединении участвует в числе связей $N_r < N_{\max}$, то у него имеется свободная валентность, индекс которой

$$F_r = N_{\max} - N_r = N_{\max} - \sum p_{rs}$$

Понятие «индекс свободной валентности» неприменимо для атомов, участвующих в образовании только σ -связей, как, например, в этане. Напротив, для атома углерода в этилене, где $N_r = 4$, имеем $F_r = 4,732 - 4 = 0,732$. Здесь атом С участвует в трех σ -связях, порядок которых всегда равен единице, и в одной π -связи, имеющей в этилене также порядок $\pi p_{12} = 1$. Индекс свободной валентности 0,732 указывает на способность молекулы этилена к присоединению атомов по месту двойной связи. Чем выше F_r , тем более высока активность в реакциях присоединения нейтральных атомов. Индексы $F_r > 1$ обычно характерны для свободных радикалов.

Молекулярные диаграммы. Рассчитанные в приближении метода МО электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей и индексы свободной валентности принято наносить на соответствующие места при изображении структурной формулы молекулы, вместе с которой они составляют так называемую молекулярную диаграмму. При-

мером может служить молекулярная диаграмма этилена (рис. 91). Здесь стрелкой указан индекс свободной валентности атома углерода (из соображений симметрии нет надобности указывать его на обоих атомах С). Над связью С=С указан ее полный порядок. Так как электронный заряд на атомах в этилене всюду равен нулю (электронейтральность), то на диаграмме ни заряды, ни электронная плотность не указаны, так же как и для других молекул углеводородов, приведенных на рис. 91. В молекуле пиридина вследствие разной электроотрицательности атомов С и N π-электронная плотность на разных атомах кольца не одинакова. Она указана на рис. 91 у соответствующих атомов.

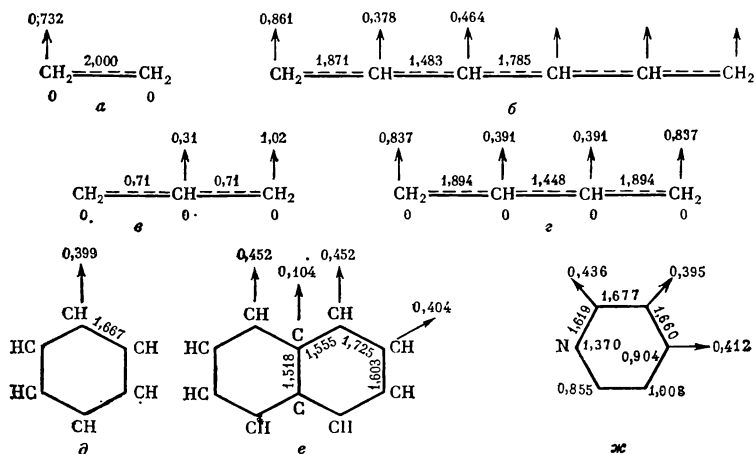


Рис. 91. Молекулярные диаграммы этилена (а), гексатриена (б), аллила (в), бутадиена (г), бензола (д), нафталина (е), пиридина (ж) (межъядерные расстояния выражены в 10⁻¹⁰ м)

Рассчитанные здесь величины q , ζ p и N — характеристики условные, так как метод ЛКАО — приближенный, и коэффициент c , волновой функции зависит от принятого приближения. При сравнительном анализе отдельных связей внутри молекулы и молекул в одном ряду эти понятия могут быть полезны, но считать их однозначными характеристиками реакционной способности нельзя*.

§ 46. Применение метода Хюккеля к полиенам

Полиены — непредельные углеводороды C_nH_{n+2} с открытой цепью и чередующимися двойными и ординарными связями (согласно классическому описанию). Полиены подразделяются по числу атомов С на четные и нечетные. Четные полиены — обычные молекулы, например бутадиен CH₂=CH—CH=CH₂. Полиены с нечетным числом атомов

* Сравните $F_2 = 0,732$ для этилена и ацетилена. Но сколь эти молекулы различны по реакционной способности! Некоторые специалисты считают индекс свободной валентности анахронизмом.

С представляют собой свободные радикалы, простейшим из которых является радикал аллил*:



Легко видеть, что аллил можно изобразить и другой формулой:



В подобных случаях, когда соединение описывается двумя или большим числом равноценных структурных формул, унитарное преобразование Леннард-Джонса многоцентровых МО к локализованным МО невозможно. В связи с этим такие системы, как аллил и другие нечетные полиены, не удается описать методом локализованных молекулярных орбиталей. На рис. 92 представлена схема перекрывания p_z -орбиталей атомов

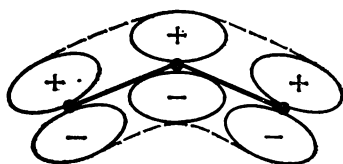


Рис. 92. Схема перекрывания p_z -орбиталей в радикале аллила

углерода в аллиле (σ -орбитали показаны жирной чертой). Здесь не может возникнуть изолированная двойная σ -связь между атомами 1 и 2, подобная связи в этилене, так как p_z -орбиталь атома 2 с одинаковой вероятностью комбинирует с p_z -орбиталями атомов 1 и 3. Поэтому в молекулах такого рода принято описывать электронную структуру при помощи многоцентровых π -орбиталей, охватывающих все ядра. При этом отделяют σ -орбитали, считая их независимыми (см. с. 212).

Так как π -орбитали более высокие по энергии, чем σ -орбитали, они в основном считаются ответственными за реакционную способность и спектры молекул, и σ -орбитали обычно не рассматриваются, хотя по всем данным взаимодействие σ - и π -орбиталей велико и существенно влияет на свойства. Этот же подход применим и к четным полиенам.

Рассмотрим применение метода Хюккеля к полиенам на примере радикала аллила и молекулы бутадиена.

Аллил — представитель нечетных полиенов. Волновая функция МО ЛКАО для π -электронов аллила имеет вид

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3,$$

где χ_1, χ_2, χ_3 — p_z -орбитали трех атомов углерода. Вековой определитель** для аллила

$$D = \begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0.$$

* Свободная валентность в классической формуле обозначается точкой над атомом.

** См. § 26. Обратите внимание на аналогию в МО для H_3^+ и аллила и отсюда на аналогию в определителях.

Согласно методу МО Хюккеля $S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$, все остальные $S_{ij} = 0$, $H_{11} = H_{22} = H_{33} = \alpha$; резонансные интегралы пар соседних атомов $H_{12} = H_{21} = H_{23} = H_{32} = \beta$, а для несоседних атомов $H_{13} = H_{31} = 0$. С этими упрощениями вековой определитель примет вид

$$D = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

Удобно разделить все члены определителя на β и ввести параметр $x = (\alpha - E)/\beta$. Получим

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Этот тип определителя общий для всех полиенов: по главной диагонали стоят величины $x = (\alpha - E)/\beta$, а в соседних с ней малых диагоналях — единицы, остальные элементы — нули. Как показал Коулсон, решением такого определителя будет

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{j\pi}{n+1}, \quad (46.1)$$

где j — номер уровня; n — число атомов углерода в полиене. Это дает для коэффициентов МО формулу

$$c_{jr} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin \frac{rj\pi}{n+1}. \quad (46.2)$$

Отсюда получаем энергии орбиталей

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad E_2 = \alpha, \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

Схема энергетических π -уровней приведена на рис. 93. Два электрона заполняют связывающую и один — несвязывающую π -орбитали. Разрыхляющая π -орбиталь свободна, и π -электронная система стабильна благодаря избытку «связывающих» электронов. Энергия π -электронов аллила (двух на связывающей и одного на несвязывающей орбиталах) будет

$$E_\pi = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta.$$

Энергия диссоциации π -связей аллила согласно (45.2) равна

$$D_\pi = 3\alpha - (3\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = -2\sqrt{2}\beta.$$

Если бы для аллила была справедлива классическая формула $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2$ с локализованной двойной связью, то, как и в этилене, D_π составила бы -2β . Выигрыш энергии при существующей в аллиле делокализации π -электронов, называемый энергией делокализации, составит

$$E_D = -2\sqrt{2}\beta - (-2\beta) = -0,82\beta.$$

Таким образом, делокализация π -электронов понижает энергию системы, делает молекулу аллила устойчивее на величину $0,82\beta$, чем если бы в ней существовала изолированная π -связь. Вернемся к волновой функции аллила. Найдем по (46.2) коэффициенты c_1 , c_2 и c_3 для всех трех орбиталей:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + 0 \cdot \chi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_3,$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{2} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3.$$

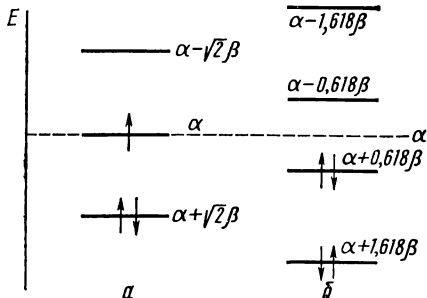


Рис. 93. Уровни энергии и заселенность молекулярных орбиталей аллила (а) и бутадиена (б)

В соответствии с тем, что Ψ_3 — разрыхляющая орбиталь, на ней наблюдаются два узла (волновая функция дважды меняет знак между ядрами, рис. 94). По формуле (45.4) определяем π -электронную плотность и по (45.5) заряды на атомах:

$$\pi q_1 = 2 \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad \zeta_1 = 1 - 1 = 0,$$

$$\pi q_2 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 1 \cdot 0 = 1, \quad \zeta_2 = 1 - 1 = 0,$$

$$\pi q_3 = 2 \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1, \quad \zeta_3 = 1 - 1 = 0.$$

Как видно, π -электронная плотность в радикале аллила распределена равномерно, заряды на атомах отсутствуют, т. е. радикал электронейтрален. По формуле (45.6) вычисляем порядок π -связи:

$$\pi P_{12} = 2c_{11}c_{12} + 1c_{21}c_{22} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) 0 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71,$$

$$\pi P_{23} = 2c_{12}c_{13} + 1c_{22}c_{23} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{2} + 1 \cdot 0 \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,71.$$

Определим индексы свободной валентности. Концевой углеродный атом аллила (1) участвует в трех σ -связях и одной π -связи порядка $0,71$. Отсюда $N_1 = 3 + 0,71 = 3,71$. Индекс свободной валентности $F_1 = 4,732 - 3,71 = 1,02$. Аналогично и $F_3 = 1,02$. Центральный углеродный атом аллила (2) участвует в трех σ -связях и двух π -связях порядка $0,71$. Поэтому $N_2 = 3 + 2 \cdot 0,71 = 3 + 1,42 = 4,42$. Индекс свободной валентности $F_2 = 4,732 - 4,42 = 0,31$. Теперь можно построить молекулярную диаграмму аллила (см. рис. 91). Числа, подписанные под каждым из атомов, указывают заряды на них, в данном случае равные нулю. Индексы свободной валентности показывают, что присоединение атома или радикала к аллилу должно происходить по концевым атомам скорее, чем по центральному.

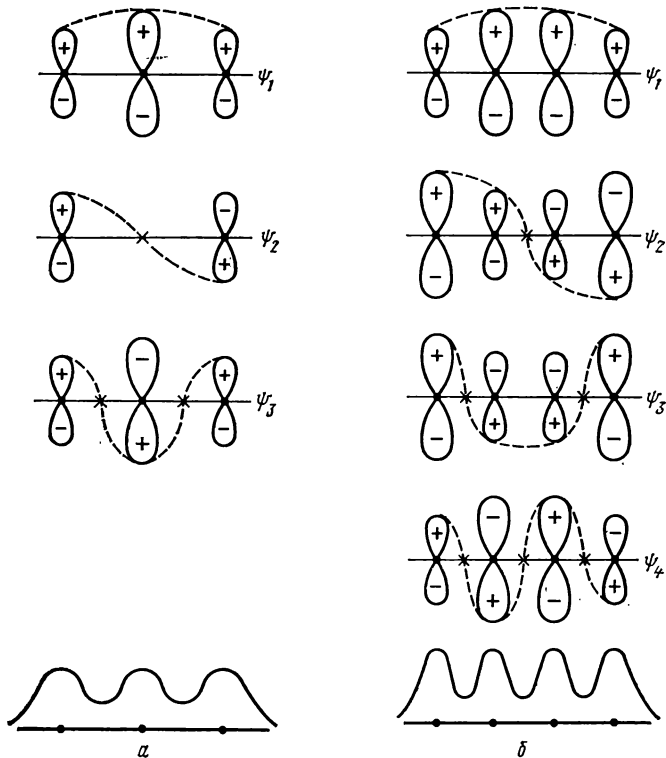


Рис. 94. Схема волновых функций МО аллила (а) и бутадиена (б) и распределение электронной плотности ($2\psi_1^2 + 2\psi_2^2$) для этих молекул:

× — узловые точки молекулярных орбиталей

В заключение рассмотрим анион-радикал аллила, т. е. аллил, присоединивший один электрон на несвязывающую орбиталь. Найдем среднюю π -электронную плотность и заряды на атомах:

$$\pi q_1 = \pi q_3 = 2 \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2},$$

$$\pi q_2 = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 2 \cdot 0 = 1.$$

Сумма электронных плотностей равна $2(3/2) + 1 = 4$, т. е. числу π -электронов в анион-радикале. Заряды:

$$\pi \zeta_1 = \pi \zeta_3 = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2}; \quad \pi \zeta_2 = 1 - 1 = 0.$$

Согласно расчету центральный атом электронейтрален, а концевые атомы анион-радикала несут по половине электронного заряда. Они и станут местами атаки катионами при химической реакции. Порядок

связи $\pi p_{12} = 2\left(\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}} 0\right) = 0,707$. Он такой же, как и в радикале, так как ВЗМО — несвязывающая, изменение числа электронов на ней не меняет порядка связи. Энергия π -электронной системы анион-радикала аллила описывается формулой

$$E_{\pi} = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta,$$

а энергия диссоциации π -связей — выражением

$$D_{\pi} = 4\alpha - (4\alpha + 2\sqrt{2}\beta) = -2\sqrt{2}\beta.$$

На этом результате следует остановиться. Несомненно, выполненные расчеты демонстрируют изящество и простоту метода МО Хюккеля. Однако один из его недостатков сразу бросается в глаза.

Энергии связи аллила и анион-радикала в данном расчете оказываются одинаковыми, именно — $2\sqrt{2}\beta$. Между тем несомненно, что введение второго электрона на несвязывающую молекулярную орбиталь должно вызвать межэлектронное отталкивание на этой орбитали, и анион должен быть менее стабилен, чем сам радикал, чего не получается в расчете. Этот факт говорит о грубом приближении, используемом в методе МО Хюккеля, благодаря чему рассчитанные значения являются скорее качественными, чем точными количественными характеристиками.

Б у т а д и е н — представитель четных полиенов. Согласно классической теории бутадиев $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ — молекула с сопряженными связями. В приближении Хюккеля скелет молекулы определяется σ -связями С—Н и С—С и отдельно от них рассматриваются π -связи С—С, образованные четырьмя p_z -электронами, по одному от каждого атома углерода. Возникающие четыре π -орбитали — делокализованные, четырехцентровые. Волновая функция π -орбитали в методе МОХ имеет вид

$$\Psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4.$$

Вековой определитель аналогичен рассматриваемому на примере аллила:

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

Согласно (46.4) энергии четырех МО равны:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta, \\ E_2 &= \alpha + 0,618\beta, \\ E_3 &= \alpha - 0,618\beta, \\ E_4 &= \alpha - 1,618\beta. \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{связывающие } \pi\text{-МО} \\ \text{разрыхляющие } \pi\text{-МО} \end{array}$$

Несвязывающей орбитали, как у аллила, здесь нет. Четыре π -электрона бутадиена располагаются парами на двух связывающих орбиталях. Схе-

ма заселения орбиталей приведена на рис. 93. Энергия π -электронов $E_{\pi} = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta$, энергия разрыва π -связей $D_{\pi} = -4,472\beta$. Выигрыш энергии по сравнению с гипотетической молекулой $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$, имеющей две этиленовые изолированные связи (энергия делокализации), равен:

$$E_D = -4,472\beta - (-4\beta) = -0,472\beta.$$

Интеграл β является параметром в методе Хюккеля, его не вычисляют квантовомеханическим путем, а оценивают по опытным данным. При каталитическом гидрировании олефинов выделяется 127 кДж/моль, а при гидрировании бутадиена — 239 кДж/моль, а не 254, как следовало бы при двух изолированных связях $\text{C} = \text{C}$ [к-15]. Если считать, что именно делокализация — сопряжение связей — понизила энергию бутадиена на 15 кДж/моль, то $E_D = -0,472\beta = 15$ кДж/моль. Откуда $\beta \approx -32$ кДж/моль. Этой величиной можно воспользоваться для расчетов других молекул четных полиенов по МОХ. Однако в такой оценке резонансного интеграла есть известный произвол, так как считают, что энергия всех связей $\text{C} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{H}$ не изменяется при переходе от этилена к бутадиену, что не доказано. Поэтому нельзя придавать особенно большого значения определению интегралов β из термохимических или других экспериментальных данных.

Аналогично тому как это делается для молекулы аллила, по (46.2) находим коэффициенты c_1 , c_2 , c_3 и c_4 молекулярных орбиталей:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0,3717\chi_1 + 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 + 0,3717\chi_4, \\ \psi_2 &= 0,6015\chi_1 + 0,3717\chi_2 - 0,3717\chi_3 - 0,6015\chi_4, \\ \psi_3 &= 0,6015\chi_1 - 0,3717\chi_2 - 0,3717\chi_3 + 0,6015\chi_4, \\ \psi_4 &= 0,3717\chi_1 - 0,6015\chi_2 + 0,6015\chi_3 - 0,3717\chi_4.\end{aligned}$$

Самая низкая молекулярная орбиталь (ψ_1) не имеет узлов, электронное облако охватывает всю цепочку сопряжения, это обуславливает ее высокий связывающий характер; у самой высшей орбитали (ψ_4), напротив, электронное облако сосредоточено у ядер, а между ядрами электронная плотность равна нулю, и это определяет ее сильно разрыхляющий характер. Вид молекулярных орбиталей бутадиена и распределение электронной плотности на них представлены на рис. 94, б.

По коэффициентам c_i молекулярных орбиталей бутадиена легко вычислить порядок π -связей, заряды на атомах и индексы свободной валентности (см. молекулярную диаграмму бутадиена на рис. 91). Видно, что при атаке свободными атомами или радикалами наиболее активны концевые атомы бутадиена. Как и для аллила, заряды на атомах отсутствуют. Вывод об электронейтральности атомов углерода в аллиле и бутадиене можно обобщить на все полиены. Отсюда следует, что при ионной атаке все углеродные атомы полиена имеют равные шансы на взаимодействие с ионом. Расчет показывает, что π -связи в бутадиене имеют разные порядки в отличие от аллила, где порядок обеих π -связей один и тот же. Это согласуется со структурой молекулы. Концевые связи у бутадиена ближе к двойным ($r = 1,35 \cdot 10^{-10}$ м), центральная — к ординарной ($r = 1,46 \cdot 10^{-10}$ м), т. е. картина распределения электронов

ной плотности близка к даваемой классической структурной формулой $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2^*$.

В заключение проанализируем системы уровней энергии молекул полиенов на примере радикала аллила C_3H_5 (нечетный) и бутадиена C_4H_6 (четный) (см. рис. 93). Отсюда, как и из анализа формулы Коулсона (46.1), следует, что у четных полиенов имеется $n/2$ связывающих орбиталей, и все они заполнены парами электронов, разрыхляющие орбитали (число их также $n/2$) — свободны. У нечетных полиенов имеется $(n-1)/2$ связывающих орбиталей (все они заполнены парами электронов) и столько же разрыхляющих (все свободны), но есть также одна несвязывающая, заполненная одним электроном. Поэтому четные полиены — обычные молекулы, нечетные — радикалы. По мере увеличения числа углеродных атомов расстояние между соседними уровнями сближается, уменьшается и расстояние между ВЗМО и НСМО (рис. 95).

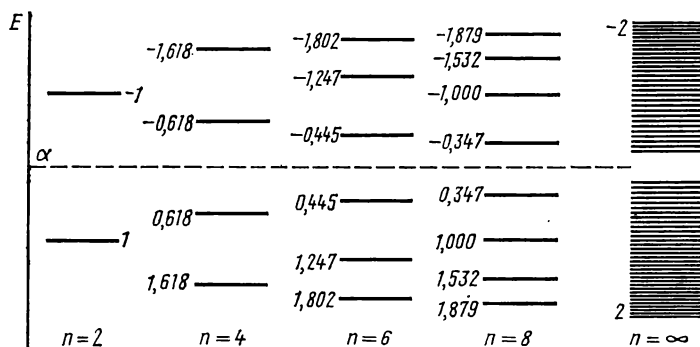


Рис. 95. Энергетические уровни МО четных полиенов в единицах β относительно уровня α

Это сказывается на свойствах. Во-первых, энергия перехода ВЗМО \rightarrow НСМО уменьшается, и спектр поглощения, согласно правилу частот Бора, смещается в сторону более низких частот (более длинных волн). Поэтому полиены после C_{10} приобретают окраску. Во-вторых, у полиенов с высоким числом атомов уровни становятся очень близкими, и «зазор» между ВЗМО и НСМО весьма мал. Такая система уровней напоминает систему уровней в полупроводниках, и полиены с очень большим числом углеродных атомов (высокомолекулярные полиены) приобретают свойства полупроводников (Г. К. Лонге-Хиггинс в [к-45]).

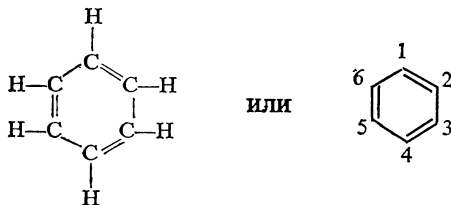
* Расчеты по методу Хюккеля не учитывают эффекта корреляции электронов, т. е. стремления их избегать друг друга из-за взаимного отталкивания. Поэтому в действительности π -электроны в бутадиене и других четных полиенах стремятся сосредоточиться в чередующихся связях, и порядок их еще более соответствует единственной классической структурной формуле, хотя существование общей π -системы несомненно. В то же время у нечетных полиенов, для которых, как и для аллила, можно написать более одной структурной формулы, распределение сильно отличается от классического, и порядок π -связей значительно выровнен. Их описание в рамках классических структурных формул вообще невозможно.

Рассмотренная картина молекулярных орбиталей π -электронов в полянах объясняет, почему здесь неприменимо описание электронной плотности в рамках локализованных орбиталей. Классические формулы строения становятся также непригодными, особенно для нечетных полиенов.

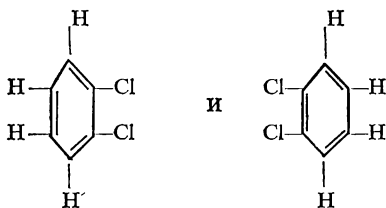
§ 47. Ароматические соединения в методе МОХ

К ароматическим соединениям в органической химии первоначально было принято относить бензол, его производные и соединения, в основе которых лежат конденсированные бензольные циклы.

Бензол C_6H_6 — наиболее простое и в то же время важнейшее ароматическое соединение. Он представляет собой циклическое непредельное соединение, которое отличается замечательными свойствами: он неактивен в реакциях присоединения; для него, напротив, характерны реакции замещения. Эти особенности отмечаются как основные для всех ароматических соединений. Циклическое строение бензола было открыто Кекуле в 1865 г., который предложил для бензола формулу с чередующимися двойными и ординарными связями (формула Кекуле):

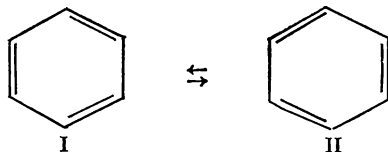


Однако формула Кекуле с чередующимися и разными по длине связями $C-C$ и $C=C$ не отвечает опыту. Гипотетический «бензол Кекуле» должен был бы активно присоединять молекулы галогенов по месту двойных связей, как непредельные углеводороды, что не наблюдается. Для бензола, напротив, характерна реакция замещения водорода на галоген. Но и здесь факты противоречат формуле Кекуле. В соответствии с ней возможно два *o*-дихлорбензола:



в то время как имеется только один *o*-дихлорбензол.

Кекуле пытался объяснить эти необычные для непредельных соединений особенности осцилляцией двойных связей в кольце, предложив для описания бензола одновременно две структуры:



чем достигалась эквивалентность всех шести атомов углерода и своеобразное «выравнивание» всех шести связей С—С. Впоследствии спектральные и электронографические эксперименты показали, что никаких особых структур Кекуле не существует, молекула бензола имеет плоскую конфигурацию (D_{6h}), в основе которой лежит правильный шестиугольник из атомов углерода ($\angle C-C-C = 120^\circ$), углы Н—С—С также равны 120° . Длина связи С—С в бензоле — промежуточная между длинами ординарной (1,534) и двойной (1,337) связей, именно $1,399 \cdot 10^{-10}$ м. Другие ароматические соединения также содержат плоские циклы.

С развитием электронных представлений у химиков возникло естественное желание объяснить химические и другие особенности ароматических соединений их электронной структурой. При этом можно было поставить вопрос, какие особенности электронной структуры приводят к ароматическим свойствам, и только ли бензол и его производные могут быть носителями этих свойств среди ненасыщенных соединений. Успешный ответ на этот вопрос дала теория молекулярных орбиталей (Хюккель, 1931).

Молекула бензола в методе МОХ. Рассматривая проблему ароматичности, остановимся в первую очередь на бензоле и отметим его особенности, характерные для ароматических соединений: а) плоский цикл с выравненными связями С—С, промежуточными по длине между ординарной и двойной связями; б) нехарактерность реакций присоединения, несмотря на ненасыщенность углеводорода, т. е. известная химическая стабильность бензольного кольца; в) анизотропия диамагнитной восприимчивости молекулы.

Подход Хюккеля к решению проблемы ароматичности бензола состоит в следующем.

Единая система из 30 валентных электронов бензола приблизительно подразделяется по симметрии на систему σ - и π -электронов. Плоский скелет молекулы рассматривается как образованный локализованными двухцентровыми σ -связями С—С и С—Н*. Каждый атом С участвует тремя электронами в двух С—С и одной С—Н связях в состоянии sp^2 -гибридизации, на что указывает плоскостное расположение ядер и углы в 120° между связями. У каждого из шести атомов С имеется еще по одному p_z -электрону. Оси p_z -орбиталей перпендикулярны плоскости кольца. Так как данная p_z -орбиталь с одинаковой вероятностью комбинирует с обеими p_z -орбиталями двух соседних С-атомов, здесь невозможно описание связи через локализованные двухцентровые π -орбитали, и единственная возможность — это рассмотреть шестицентровые π -орбитали, образуемые комбинацией всех шести p_z -орбиталей атомов углерода и охватывающие одновременно все шесть углеродных атомов

* Возможно эквивалентное описание и через делокализованные σ -МО, но оно менее удобно.

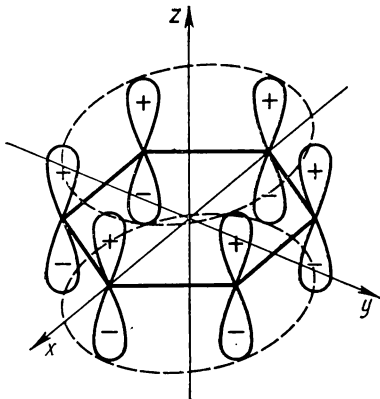


Рис. 96. Схема образования шестичентровых π -орбиталей бензола из шести p_z -атомных орбиталей углерода

(рис. 96). Очевидно, таких МО будет шесть, три связывающие и три разрыхляющие. Молекулярная орбиталь бензола в МОХ имеет вид

$$\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3 + c_4\chi_4 + c_5\chi_5 + c_6\chi_6.$$

Вековой определитель для π -орбиталей бензола в методе МОХ нетрудно записать аналогично тому, как это делали для аллила*:

$$D = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Этот определитель, называемый циклическим, несколько отличается от определителя для полиенов и имеет общее решение

откуда

$$x = (\alpha - E)/\beta = -2 \cos(2j\pi/n),$$

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2j\pi}{n}, \quad (47.1)$$

где n — число углеродных атомов цикла, или порядок определителя; j — целое число, принимающее значения $1, 2, \dots, n$. Уровни энергии, отвечающие шести молекулярным орбиталям в методе МОХ, представлены на рис. 97. Самая низкая орбиталь обладает энергией

$$E_1 = \alpha + 2\beta \quad (j=6).$$

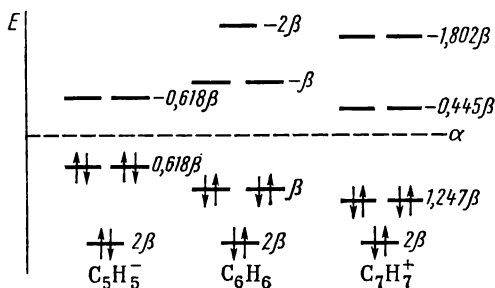


Рис. 97. Энергетические уровни МО секстетных π -электронных систем

* Напомним, что в методе МОХ все интегралы перекрывания $S_{ij} = 0$ при $i \neq j$, $S_{ii} = 1$, для несоседних атомов все интегралы $H_{ij} = 0$, а для соседних $H_{ij} = \beta$, все $H_{ii} = \alpha$.

Две следующие связывающие орбитали вырождены:

$$E_2 = E_3 = \alpha + \beta \quad (j = 1 \text{ и } 5).$$

Разрыхляющие орбитали имеют «зеркально» расположенные уровни:

$$E_4 = E_5 = \alpha - \beta \quad (j = 2 \text{ и } 4),$$

$$E_6 = \alpha - 2\beta \quad (j = 3).$$

Решив вековой определитель, находим затем коэффициенты волновых функций шести МО бензола (табл. 25). Отвечающие этим орбиталям граничные поверхности приведены на рис. 98. По ним хорошо прослеживаются связывающие свойства МО. Самая низкая орбиталь π_1 не имеет узлов, две вырожденные связывающие орбитали π_2 и π_3 имеют по одной узловой плоскости (и поэтому выше по энергии, чем π_1), вырожденные разрыхляющие орбитали π_4^* и π_5^* — по две узловые плоскости и, наконец, высшая разрыхляющая π_6^* — три узловые плоскости, так что узлы располагаются между каждой парой атомов. Это и приводит к такой высокой энергии π_6^* -орбитали.

Таблица 25. Молекулярные π -орбитали и соответствующие энергетические уровни молекулы бензола (χ — атомные p_z -орбитали)

	π -Орбиталь	Энергетические уровни
$\pi_{1св}$	$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4 + \chi_5 + \chi_6)$	$E_1 = \alpha + 2\beta$
$\pi_{2св}$	$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - 2\chi_4 - \chi_5 + \chi_6)$	$\left\{ \begin{array}{l} E_2 = \alpha + \beta \\ E_3 = \alpha + \beta \end{array} \right.$
$\pi_{3св}$	$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$	
$\pi_{4раз}^*$	$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{4}} (\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$	$\left\{ \begin{array}{l} E_4 = \alpha - \beta \\ E_5 = \alpha - \beta \end{array} \right.$
$\pi_{5раз}^*$	$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + 2\chi_4 - \chi_5 - \chi_6)$	
$\pi_{6раз}^*$	$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4 + \chi_5 - \chi_6)$	$E_6 = \alpha - 2\beta$

Теперь, зная молекулярные орбитали и их энергию, можно попытаться объяснить особенности ароматических молекул. Первая из них — устойчивость молекул, их неактивность в реакциях присоединения, несмотря на неопределенный характер бензола и его производных. В бензоле нет локализованных двухцентровых «этиленовых» связей, которые ответственны за активность олефинов в реакциях присоединения и которые предполагаются в гипотетическом бензоле Кекуле. Электроны π -связей занимают делокализованные шестичентровые орбитали, охватывающие все бензольное кольцо. При этом разрыхляющие π -орбитали

свободны. Все связывающие π -орбитали заполнены электронами (см. рис. 97), образующими замкнутую шестизлектронную оболочку — «секстет» с нулевым спином. Секстет π -электронов — весьма устойчивая конфигурация, так же как весьма устойчив секстет p^6 -электронов в атомах благородных газов. Эта устойчивость секстета связывающих электронов и отсутствие разрыхляющих электронов в бензоле и есть главная физическая реальность, которая обуславливает его химическую стабильность, неспособность присоединять атомы галогена в отличие от олефинов. В рамках метода МОХ об этом же говорит и порядок связи в бензоле, и индекс свободной валентности. Порядок связи определяют, используя коэффициенты для связывающих орбиталей π_1 , π_2 и π_3 из табл. 25. Возьмем, например, связь атомов 1 и 2*. Согласно формуле (45.6)

$$p_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{6}} + 2 \frac{2}{\sqrt{12}} \frac{1}{\sqrt{12}} + 2 \cdot 0 \frac{1}{\sqrt{4}} = \frac{2}{6} + \frac{4}{12} + 0 = \frac{2}{3} = 0,667.$$

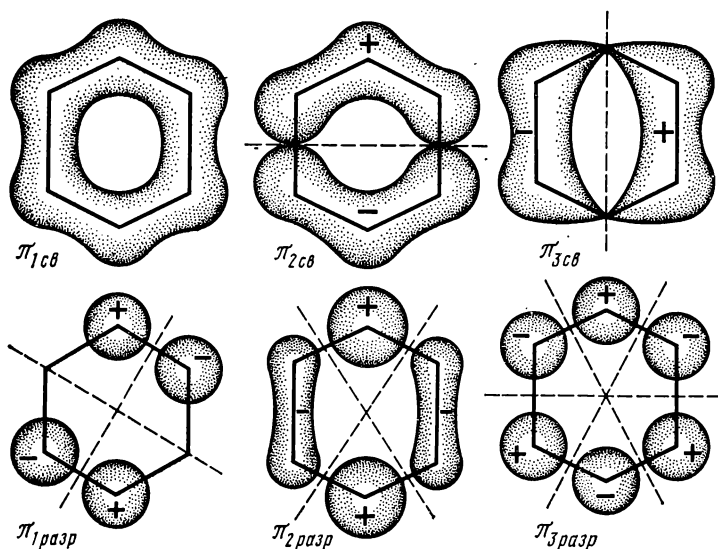


Рис. 98. Молекулярные орбитали бензола

Учитывая и σ -связь между атомами 1 и 2, получим порядок связи в бензоле, равный 1,667. Он отличается от порядка двойной связи в олефинах. Индекс свободной валентности определяют, учитывая, что атом С в бензоле образует одну связь с атомом Н ($p_{rs} = 1$), и две связи с соседями по бензольному кольцу ($p_{rs} = 1,667$):

$$F_r = 4,732 - 2 \cdot 1,667 - 1 = 0,399.$$

* Вследствие высокой симметрии молекулы порядок связи будет одинаковым для всех пар соседних атомов.

Малая величина F_r говорит о малой реакционной способности бензола при атаке атомами и радикалами.

Еще одна характеристика в рамках метода МОХ указывает на термодинамическую устойчивость молекулы бензола — энергия делокализации. Под энергией делокализации E_D понимают разность между энергией π -связей в реальной системе и энергией π -связей в гипотетической системе с этиленовыми связями, причем та и другая энергии вычисляются в рамках метода МОХ. Так энергия π -электронов в бензоле (см. рис. 97)

$$E_{\pi} = 2E_1 + 4E_2 = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta,$$

а энергия разрыва π -связей

$$D_{\pi} = 6\alpha - (6\alpha + 8\beta) = -8\beta.$$

В гипотетическом бензоле Кекуле с тремя этиленовыми связями

$$E_{\pi} = 6(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta,$$

а энергия разрыва π -связей

$$D_{\pi} = 6\alpha - (6\alpha + 6\beta) = -6\beta,$$

отсюда

$$E_D = -8\beta - (-6\beta) = -2\beta.$$

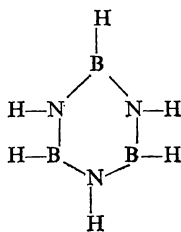
Так как интеграл β — отрицательная величина, бензол обладает повышенной устойчивостью сравнительно с гипотетическим циклом с тремя олефиновыми связями. Следует помнить, что и энергия делокализации, и индекс свободной валентности — это величины условные, имеющие смысл только в рамках метода МОХ.

Вторая характерная особенность бензола — плоская конфигурация правильного шестиугольника. Ответственна ли она за ароматичность? В рамках метода МОХ получаем на это утвердительный ответ. Плоская конфигурация молекулы бензола с правильным шестиугольным циклом подразделяет электронную плотность на σ - и π -системы. Только в плоской молекуле оси всех p_z -АО атомов цикла строго параллельны друг другу, что позволяет создать единую систему π -орбиталей бензола, которая ответственна за многие характерные его свойства. Таким образом, в основе ароматических соединений должны лежать плоские циклы. Конфигурация правильного шестиугольника также способствует стабильности ароматических соединений. Равенство всех углов между связями (120°) в бензоле в рамках метода локализованных МО указывает на sp^3 -гибридизацию, обеспечивающую максимальное перекрывание, и тем самым максимальную устойчивость σ -связей в бензоле. Переход к плоским циклам с углом, например, 90 или 135° (квадрат и восьмиугольник) резко уменьшил бы перекрывание АО углерода и дестабилизировал бы цикл. Следовательно, плоская конфигурация обязательна для ароматических соединений углерода (и других атомов с валентными s - и p -электронами). Конфигурация же плоского шестиугольника является наиболее желательной, но не единственно возможной, пятичленные и семичленные циклы также возможны.

Еще одно важное свойство бензола находит себе объяснение — это анизотропия диамагнитной восприимчивости. Делокализации π -орбиталей означают свободное движение π -электронов по всему периметру бензольного кольца. При внесении бензола в магнитное поле движение электронов по кольцу становится направленным, подобным круговому току, не испытывающему сопротивления. С этим движением электронов связано возникновение в поле индуцированного магнитного момента, перпендикулярного плоскости бензольного кольца. В этом направлении диамагнитная восприимчивость должна быть больше, чем в любом другом. Расчет ее на основе представления о круговом токе дает значение, близкое к наблюдаемому.

Исходя из анализа методом МОХ можно понять, в чем состоят физические основы ароматичности бензола, и отсюда сделать вывод, какие непредельные соединения должны обладать ароматичностью. Во-первых, это наличие плоского цикла из углеродных атомов, π -электроны которых образуют единую систему, охватывающую кольцо, π -электронный секстет. Все связывающие орбитали должны быть заполнены парами электронов, все разрыхляющие орбитали — свободны. Наиболее устойчивым должен быть шестичленный цикл, в котором обеспечивается наибольшая устойчивость σ -орбиталей (отсутствие «напряжений» в кольце). Однако пятиугольный или семиугольный циклы не должны исключаться из рассмотрения. В таких циклах углы мало отклоняются от 120° (108 и 129°).

Метод МОХ хорошо объясняет и предсказывает свойства бензола, его производных и конденсированных углеводородов на основе бензола — нафталина, антрацена, фенантрена и др. Ароматичными, устойчивыми соединениями являются также и небензольные циклы с гетероатомами, если у них образуется система из шести π -электронов на делокализованных орбиталях. Например, боразол



пиридин, пиррол, а также пятичленные гетероциклы — фуран, тиофен и др.

Правило Хюккеля $4n + 2$ и небензоидные ароматические соединения. Зная, что в атомах наряду с секстетом p^6 -электронов существуют и другие устойчивые субоболочки — s^2 , d^{10} , f^{14} , уместно спросить: только ли секстет π -электронов ведет к ароматичности молекул? Ответ на этот вопрос был дан Хюккелем, сформулировавшим «правило $4n + 2$ »: относительно устойчивыми плоскими моноциклическими системами атомов с тригональной гибридизацией являются только системы, содержащие $4n + 2$ электронов.

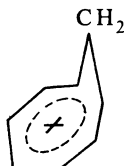
Это правило следует из простой теории МОХ, в которой определитель для π -электронной циклической системы имеет решение (47.1). В этом решении низшая связывающая орбиталь с энергией $\alpha + 2\beta$ всегда заполняется двумя электронами, а все более высокие связывающие орбитали дважды вырождены и заполнены четырьмя электронами. Если число таких орбиталей n , то π -электронная оболочка заполняется $4n + 2$ электронами. Следовательно, ароматическими будут плоские моноциклические соединения, содержащие 2, 6, 10, 14 и т. д. электронов. Правило Хюккеля хорошо подтверждается на опыте. Приведем некоторые примеры.

Системой, содержащей 2 электрона, может быть катион радикала циклопропенила $C_3H_3^+$. Катион $C_3H_3^+$ не был получен, но известно трифенилзамещенное производное — ион, дающий соли (например, бромид) не растворимые в органических соединениях. Из систем с шестью электронами, помимо бензола, интересны ионы $C_5H_5^-$ и $C_7H_7^+$.

Энергетические π -уровни этих ионов представлены на рис. 97. Анион циклопентадиенила $C_5H_5^-$ известен давно в соединении $K^+C_5H_5^-$. Объяснение устойчивости аниона было впервые дано Хюккелем: электронный секстет заполняют, как и в бензоле, три связывающие орбитали, все разрыхляющие орбитали свободны. Такая же система π -электронов должна быть у катиона радикала циклогептатриенила $C_7H_7^+$, существование которого было предсказано правилом Хюккеля и который был впоследствии синтезирован (1954). Сейчас он известен как ион тропилия, образующий солеподобные соединения, например $C_7H_7^+V_6^-$. Синтез иона тропилия и исследование его свойств были триумфом теории Хюккеля. Исходя из правила Хюккеля можно было предсказать и неустойчивость плоских циклов для таких молекул, как циклобутадиен C_4H_4 и циклооктатетраен C_8H_8 . Имея соответственно 4 и 8 π -электронов, эти молекулы не подчиняются правилу $(4n + 2)$ Хюккеля.

Молекула циклооктатетраена имеет форму ванны и не является по своим свойствам ароматическим соединением. Но ион $C_8H_8^{2-}$ должен, согласно Хюккелю, быть плоским, так как в нем десять π -электронов ($10 = 4n + 2$ при $n = 2$). Соль $K_2C_8H_8$ получена, и устойчивый анион $C_8H_8^{2-}$, как показывают исследования электронного парамагнитного резонанса, по-видимому, плоский.

В 1962 г. были синтезированы соединения с неполностью плоским циклом, но ароматические по свойствам, содержащие π -секстет. Так, циклооктатетраен C_8H_8 , присоединяя протон, образует ион $C_8H_9^+$ с семичленным плоским циклом, прерванным ответвленной группой CH_2 , лежащей в перпендикулярной кольцу плоскости:



Правило $(4n + 2)$ Хюккеля применимо и к макроциклическим четным полиенам, так называемым аннуленам. Так, ароматичны аннулены с

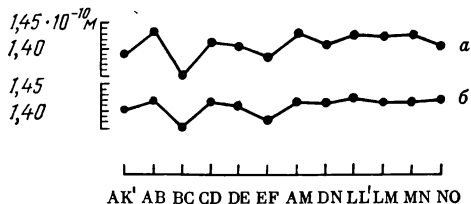
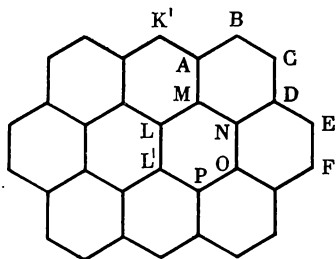


Рис. 99. Сравнение экспериментальных (а) и теоретических (б) межатомных расстояний в молекуле овалена

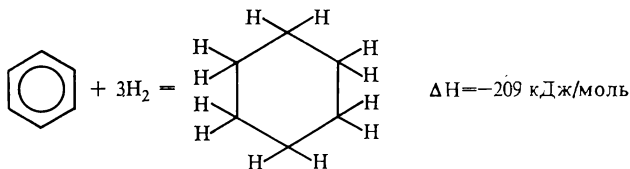
14(=4·3+2), 18(=4·4+2) и 22(=4·5+2) π -электронами, а с 12, 16, 20 и 24 π -электронами — не ароматичны. Хотя правило $(4n+2)$ Хюккеля сформулировано для моноциклов, ему подчиняются часто и полициклические системы, например нафталин, фенантрен и хризен, имеющие 10, 14 и 18 π -электронов соответственно в сопряженной системе. Однако существуют ароматические полициклические системы, в которых число π -электронов отличается от $4n+2$, например пирен (16) и коронен (24). Во всех этих соединениях, по-видимому, ароматичность отдельных моноциклов в молекуле обеспечивает ее стабильность в целом.

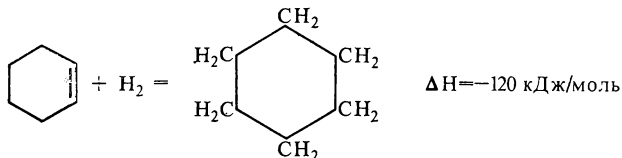
Расчеты молекулярных характеристик в методе МОХ. Объяснив особые свойства ароматических соединений их электронной структурой, теория МО ЛКАО устанавливает корреляции (соответствия) между характеристиками МО и свойствами молекул. Например, как видно из рис. 70, рассчитанному в методе МОХ порядку связи в бензоле 1,667 отвечает длина связи $1,4 \cdot 10^{-10}$ м, что находится в хорошем согласии с экспериментом ($1,399 \cdot 10^{-10}$ м).

Аналогично тому как это сделано для бензола и для других соединений, рассчитывается порядок связи и по корреляционному графику (см. рис. 70) определяется ее длина. На рис. 99 видно согласие расчета Коулсона и экспериментальных данных Робертсона для молекулы овалена. Однако соотношения типа «длина — порядок связи» весьма приближены.

Стрейтвизером предложены грубые критерии: в π -системах «простые связи» имеют порядок $\pi_p < \sim 0,4$ и длину $1,49 \pm 0,03 \cdot 10^{-10}$ м, «ароматические связи» — $\pi_p \approx 0,5-0,7$ и длину $1,42 \pm 0,02 \cdot 10^{-10}$ м, «двойные связи» — $\pi_p > 0,8$ и длину $1,34 \pm 0,01 \cdot 10^{-10}$ м [к-23].

Метод МОХ используется и для расчета энергии делокализации. Для бензола $E_D = -2\beta$. Оценить энергию делокализации можно, сравнив энергию реакции гидрирования бензола и циклогексана:





Если бы в бензоле имелись три этиленовые связи, причем гидрирование каждой из них сопровождалось бы выделением 120 кДж/моль, тепловой эффект первой реакции был бы равен -360 кДж/моль, а не -209 кДж/моль. Следовательно, бензол на $360 - 209 = 151$ кДж/моль прочнее гипотетической молекулы с тремя этиленовыми связями, иначе говоря, энергия делокализации $E_D = 151$ кДж/моль. Приравняв $E_D = -2\beta = 151$ кДж/моль, получим для бензола $\beta = -75,5$ кДж/моль. Со всеми оговорками, сделанными ранее, эту величину можно использовать при расчете энергии делокализации для производных бензола. В частности, для конденсированных углеводородов на основе бензола получают удовлетворительные результаты (см. табл. 26).

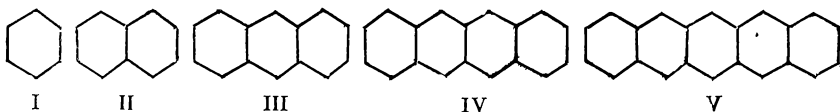
Расчитав по методу МОХ энергии орбиталей, можно установить корреляции между ними и спектрами поглощения, но для этого непригодны значения β , полученные из термохимических данных. В самом деле, самая низкая частота в спектре бензола связана с переходом электрона с $\pi_2 = \pi_3$ на $\pi_1^* = \pi_2^*$. Ей отвечает энергия, равная 2β (см. рис. 97). В спектре этому соответствует α -полоса $\nu = 37\,080$ см $^{-1}$. Отсюда $\beta = 18\,940$ см $^{-1} \approx 226$ кДж/моль, т. е. величина, отличная от полученной

Таблица 26. Энергии делокализации E_D , вычисленные по методу МОХ, и экспериментальные

Молекула	Вычисленная E_D		Экспериментальная E_D , кДж/моль
	в единицах $-\beta$	кДж/моль	
Бензол	2,00	(151)	151
Нафталин	3,68	257	255
Антрацен	5,31	400	349
Фенантрен	5,45	410	382

по термохимическим данным. С помощью ее можно рассчитать спектр бензойдных соединений. Так, для трифенилена разность соответствующих молекулярных уровней по методу МОХ равна $1,368\beta$, для коронена $-1,078\beta$, что соответствует $\nu = 26\,000$ см $^{-1}$ и $\nu = 20\,600$ см $^{-1}$. Эксперимент даёт $29\,150$ и $23\,360$ см $^{-1}$. Сдвиг в сторону более низких частот по сравнению с бензолом, предсказанный для этих бензойдных соединений, полностью подтвержден, и согласие рассчитанных частот с экспериментом удовлетворительное.

Расчет по МОХ позволяет предсказать, в каком направлении изменится ПИ в ряду сходных соединений. Энергия занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) согласно МОХ соответствует ПИ электрона с этой орбитали. Для бензола (I) E (ВЗМО) $= \alpha + \beta$, для нафталина (II) E (ВЗМО) $= \alpha + 0,6\beta$, а для антрацена (III), нафтацена (IV) и пентацена (V) E (ВЗМО) имеет еще более высокие значения:



Соответственно уменьшаются и потенциалы ионизации (эВ) в этом ряду: 9,247; 8,12; 7,38; 6,88 и 6,23. Напротив, энергия низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) падает в этом же ряду, вследствие чего СЭ по абсолютной величине возрастает. Так, для бензола $E(\text{НСМО}) = \alpha - \beta$, для нафталина $E(\text{НСМО}) = \alpha - 0,6\beta$ и соответственно СЭ равно 0,54 и 0,65 эВ, а для антрацена 1,19 эВ. Успех расчетов термодинамических и спектральных свойств на основе метода МОХ, по-видимому, зависит от использования эффективных величин β . Последние получены из сопоставлений с опытом и отражают, таким образом, действие всех факторов, не учитываемых в методе МОХ, в первую очередь влияние σ -электронов. При этом эффективный параметр β , определенный из данного свойства, например из спектров, пригоден, в основном, для расчета именно этого свойства в сходных молекулах. Приведенные примеры показывают, что в отношении ароматических систем метод молекулярных орбиталей Хюккеля обладает достаточной ценностью как при интерпретации опытных данных, так и для предсказания еще неизвестных фактов.

§ 48. Химическая связь в координационных соединениях

Основы науки о координационных соединениях заложены Вернером и развиты в работах Л. А. Чугаева и его учеников И. И. Черняева и А. А. Гринберга.

Координационными, или комплексными, соединениями называют соединения, содержащие центральный атом или ион и группу молекул или ионов, его окружающих и связанных с ним (лигандов). Координационные соединения можно разделить на соединения солеобразного характера, подобные $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_6$, и соединения типа карбонилы переходных металлов, соединений металлов с олефинами, полиметинами и т. п.

Число лигандов, связанных с центральным атомом (ионом), называют координационным числом иона (КЧ). Оно зависит как от электронной структуры, так и от соотношения между радиусами центрального атома (иона) и лигандов. Поэтому для одного и того же центрального иона возможны соединения с разными КЧ. Координационное число центрального атома (иона) обычно превышает его валентность, понимаемую как формальный положительный заряд на атоме. Вернер ввел поэтому представление об остаточной, или вторичной, валентности, позволяющей атому (иону) присоединять число лигандов большее, чем его валентность, именно равное координационному числу. Так, например, нормальная валентность $\text{Co}(\text{III})$ равна трем, но в $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ его КЧ = 6 и шести же равна его вторичная валентность. При этом связи всех лигандов с центральным ионом эквивалентны. Льюис с развитием электронной теории объясняет эту эквивалентность тем, что каждая из присоединенных групп (здесь NH_3) связана с центральным ионом парой электронов, передаваемой в общем пользовании аммиаком. Такая связь получила название *координационной или дативной* (то же, что и донорно-акцепторная связь).

Однако высокая устойчивость многих комплексных соединений ука-

зывает, что химическая связь в них не отличается по своей природе от химической связи в обычных ионных или ковалентных соединениях. Обращает на себя внимание факт, что в большинстве координационных соединений центром является ион переходного металла (Ti^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} и др.), а лигандами — ионы или полярные молекулы (обладающие к тому же неподеленной парой электронов). Не удивительно, что электростатическая теория ионной связи при всех своих недостатках давала правильный порядок энергии связи и приближенно предсказывала стереохимические особенности соединений.

С возникновением квантовой механики электростатическая теория послужила основой так называемой теории кристаллического поля, учитывающей наряду с электростатическим взаимодействием квантово-механические особенности строения электронной оболочки центрального иона. Теоретическое исследование комплексных соединений проводилось и проводится так же на основе метода ВС и метода МО ЛКАО. Так как метод ВС оказался наименее пригоден для описания свойств комплексных соединений, здесь будут рассмотрены основные идеи теории кристаллического поля и метода МО ЛКАО*.

Теория кристаллического поля. В основе теории лежат фундаментальные труды Бете (1929) и Ван Флека (1932). Первоначально теория рассматривала расщепление атомных термов в кристалле и применялась для объяснения магнитных свойств кристаллов. Впоследствии она была использована также для объяснения спектров поглощения и ряда других свойств комплексных соединений переходных металлов и лантаноидов. Основные идеи теории:

1. Координационное соединение построено из центрального иона и лигандов. Взаимодействие центрального иона и лигандов имеет электростатический характер. Равновесная конфигурация определяется балансом сил притяжения и отталкивания ионов (или иона и диполей).

2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды (Cl^- , Vg^- и др.) или точечные диполи (H_2O , NH_3 и др.), создающие вокруг центрального иона электрическое поле.

3. В отличие от других электростатических теорий химической связи здесь центральный ион рассматривается не просто как заряженная частица, строение его внешней электронной оболочки детализируется на основе квантовой механики. Модель Бете основана на идее, что в комплексе электроны центрального атома испытывают влияние электрического поля, создаваемого лигандами («кристаллического поля»). Это приводит к расщеплению уровней энергии внешних электронов центрального иона (эффект Штарка, см. § 14). Расщепление терма мало влияет на полную энергию комплексного соединения, но оказывает существенное влияние на многие его свойства: магнитные, оптические, структурные, термодинамические и кинетические. Эффект расщепления терма зависит не только от числа лигандов, но и от их расположения, т. е. от симметрии поля.

Симметрия поля, или, что то же, структура комплексного иона, для многих соединений может быть предсказана из электростатических со-

* См. также [к-24], [к-25]. Более глубокое изложение см. в [к-26], [к-27].

ображений, особенно если лиганды — одноатомные ионы. Так, для комплекса $AХ_2$ с координационным числом $KЧ=2$ наиболее устойчива линейная конфигурация, при которой отталкивание лигандов минимально. Для комплекса $AХ_3$ ($KЧ=3$) электростатический расчет указывает на конфигурацию правильного треугольника, для комплекса $AХ_4$ ($KЧ=4$) наиболее стабильна тетраэдрическая, а для комплекса $AХ_6$ ($KЧ=6$) — октаэдрическая конфигурации. При $KЧ=8$ наиболее стабильна конфигурация квадратной антипризмы, а не куба, как можно было бы ожидать при пяти лигандах — тригональной бипирамиды. Конфигурация плоского квадрата для комплексов $AХ_4$, наблюдаемая, например, для $PtCl_4$, уже не может быть объяснена простыми электростатическими соображениями.

Продemonстрируем метод на наиболее симметричных конфигурациях и простейших системах. Рассмотрим сущность эффекта расщепления термина. В качестве центрального иона возьмем ион переходного металла, внешняя оболочка которого содержит один d -электрон, терм 2D . В свободном ионе d -состояние вырождено пятикратно, т. е. имеется пять d -орбиталей, эквивалентных по энергии, на которых может находиться рассматриваемый электрон (см. § 7). Если поместить ион в центр поля лигандов, имеющего сферическую симметрию, энергия внешних электронов иона повысится из-за дополнительного отталкивания от отрицательных лигандов, создающих поле, но в поле любой другой симметрии вдобавок произойдет расщепление d -уровня на подуровни. Последнее зависит от симметрии поля. В октаэдрическом поле шести отрицательных лигандов (симметрия O_h) две из пяти d -орбиталей направлены в сторону расположения лигандов, именно d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали (рис. 100). Отталкивание электронов на этих орбиталях от отрицательных лигандов значительно больше, чем на трех оставшихся орбиталях d_{xy} , d_{yz} и d_{zx} , лепестки которых направлены к ребрам октаэдра, т. е. между лигандами. Поэтому энергия электрона на первых двух орбиталях оказывается выше, чем на трех последних. Таким образом, первоначальный d -уровень (2D терм) расщепляется на два подуровня — более низкий, трижды вырожденный t_{2g} , и более высокий, дважды вырожденный (e_g)*. При заполнении электронами более низких уровней (здесь t_{2g}) система стабилизируется по сравнению с произвольным заполнением d -орбиталей. Достижимый за счет этого выигрыш энергии, называемый энергией стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП), упрочняет химическую связь.

В поле другой симметрии расщепление будет другим и строго определяется математической теорией групп. Так, в тетраэдрическом (T_d) или кубическом (O_h) поле d -уровень также расщепляется на подуровни t_2 и e или, соответственно, t_{2g} и e_g^{**} , но расположение их обратное тому,

* В данном случае отнесение отдельных d -орбиталей к типу t_{2g} и e_g определяется точечной группой симметрии октаэдра.

** Конфигурации октаэдра, куба и тетраэдра относятся к кубическим группам симметрии. В отличие от октаэдра и куба у тетраэдра нет центра симметрии, поэтому нет и символов g и u для тетраэдрического поля.

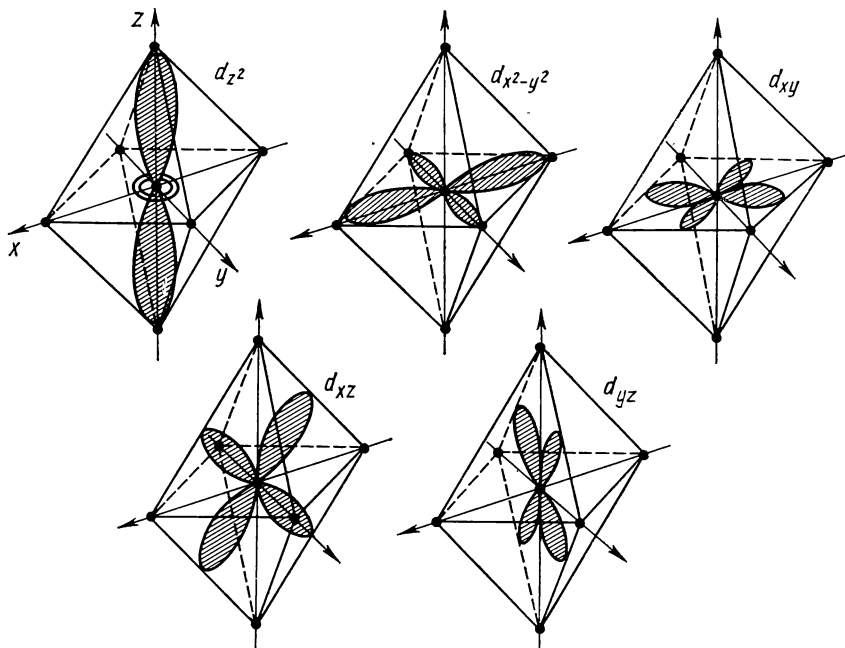


Рис. 100. d -Орбитали в октаэдрическом поле лигандов

которое наблюдается в октаэдрическом поле: трехкратно вырожденный уровень t_{2g} оказывается более высоким, двукратно вырожденный e_g — более низким (то же для t_2 и e), что может быть понятно из рис. 101. В тетраэдрическом поле отталкивание электронной плотности орбиталей от лигандов меньше и, следовательно, расщепление d^1 -уровня

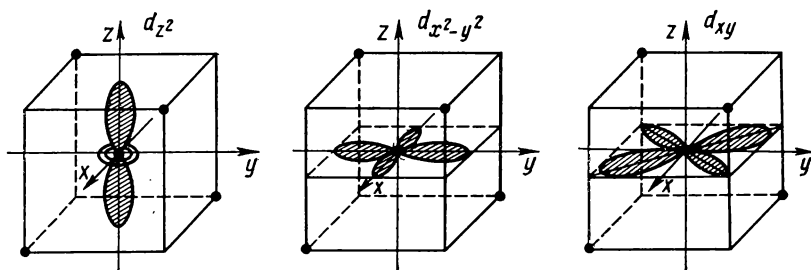


Рис. 101. d -Орбитали в тетраэдрическом поле лигандов: d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}(e)$; $d_{xy}(t_2)$ [орбитали d_{xz} и $d_{yz}(t_{2g})$ не показаны]

меньше, чем в октаэдрическом поле или поле куба, где лигандов не четыре, а шесть. Схема расщепления d^1 -уровня в полях разной симметрии представлена на рис. 102, из которого видно, что снятие пятикратного вырождения тем полнее, чем менее симметрично поле.

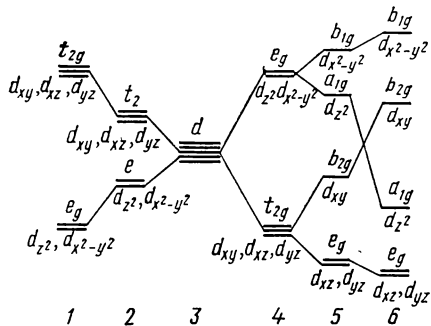


Рис. 102. Схема расщепления уровня d -орбиталей для комплексов различной симметрии:

1 — куб O_h ; 2 — тетраэдр T_d ; 3 — сферическая симметрия; 4 — октаэдр O_h ; 5 — тетрагональная бипирамида D_{4h} ; 6 — плоский квадрат

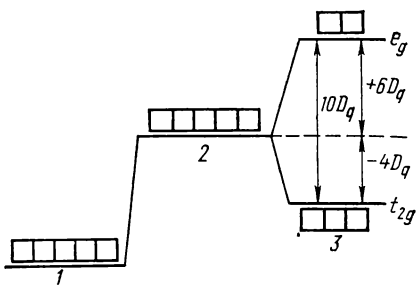


Рис. 103. Расщепление d -уровня в октаэдрическом поле лигандов:

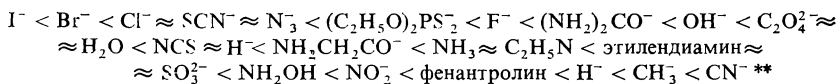
1 — свободный ион; 2 — ион в поле сферической симметрии; 3 — ион в октаэдрическом поле

Для октаэдрических комплексов разность энергии между уровнями t_{2g} и e_g — параметр расщепления — обозначают через $10D_q$, где D_q — условная единица энергии, либо через Δ (рис. 103). Так же обозначают параметр расщепления для кубических и тетраэдрических полей*.

За нуль отсчета энергии принимается энергия состояния при сферическом распределении заряда, т. е. средневзвешенная энергия всех пяти t_{2g} - и e_g -орбиталей. Если энергия t_{2g} -уровня равна $E_{t_{2g}}$, а e_g -уровня — соответственно E_{e_g} , то, учитывая вырождение каждого из них, $3E_{t_{2g}} + 2E_{e_g} = 0$. В то же время для октаэдрической координации лигандов $E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 10D_q$, откуда энергия $E_{t_{2g}} = -4D_q$ и $E_{e_g} = 6D_q$ (рис. 103). Величина $10D_q$ (Δ) зависит от заряда q или дипольного момента μ лигандов, от расстояния между центральным ионом и лигандом r и от расстояния между d -электроном и ядром a . Приближенная формула электростатического расчета $10D_q = (5eq\bar{a}^4)/3r^5$ или $10D_q = (5eq\bar{a}^4)/r^6$ пригодна для качественных прогнозов. Опыт показывает, что расщепление для трехзарядных центральных ионов больше, чем для двухзарядных, в ряду ионов второй и третьей декад переходных металлов значительно, чем в первой декаде. Вследствие различия лигандов вызываемое ими расщепление может быть малым («слабое поле») и большим («сильное поле»). Практически величину Δ ($10D_q$) находят из спектров поглощения. Частота максимума поглощения

$$\nu_m = (E_{e_g} - E_{t_{2g}}) / h = 10D_q / h.$$

Величина $10D_q$ для данного иона при замене лигандов возрастает в ряду



* Для комплексов лантаноидов параметр расщепления $\Delta = 14D_q$.

** Для иона H^- указано два положения в ряду [к-25].

Этот ряд получил название спектроскопического ряда. Величина $10D_q$ лежит обычно в интервале $10\ 000\text{—}30\ 000\ \text{см}^{-1}$ ($120\text{—}360\ \text{кДж/моль}$)*. Если выбрать из этого ряда сферические ионы галогенов, то сила создаваемого ими поля действительно изменяется в последовательности, предсказываемой формулой электростатической теории: $\Gamma < \text{V}\Gamma < \text{C}\Gamma < \text{F}\Gamma < \text{N}\Gamma$. Но в целом ряд указывает, что связь между центральным ионом и лигандами не является чисто электростатическим взаимодействием (ионным или ион-дипольным), как предлагает модель теории кристаллического поля, существенно влияние и других, неэлектростатических эффектов на величину расщепления d -уровня. Таким эффектом может быть, например, образование π -связей между лигандом и центральным ионом, что не учитывается теорией кристаллического поля. За границу между слабым и сильным полем весьма условно можно принять $10D_q = 20\ 000\ \text{см}^{-1}$ ($240\ \text{кДж/моль}$).

Рассмотрим заполнение t_{2g} - и e_g -орбиталей несколькими d -электронами в октаэдрическом поле. При конфигурациях d^1 , d^2 и d^3 электроны располагаются на одной, двух и трех t_{2g} -орбиталях в соответствии с правилом Гунда (рис. 104). При конфигурации d^4 перед четвертым электроном есть две возможности: либо занять любую из t_{2g} -орбиталей, уже заполненную одним электроном, либо подняться на свободную e_g -орбиталь. В первом случае потребуется энергия на преодоление отталкивания между электронами на одной t_{2g} -орбитали, во втором — для подъема на более высокую e_g -орбиталь ($10 D_q$). Ответ определяется неоднозначно. Если энергия межэлектронного отталкивания меньше чем $10D_q$ («сильное поле»), произойдет спаривание на t_{2g} -орбитали, если больше («слабое поле»), электрон займет одну из e_g -орбиталей. Рис. 104 дает представление о заполнении t_{2g} - и e_g -уровней для d^n конфигураций в сильном и слабом полях. Для оболочек d^9 , d^8 и d^{10} , так же как и d^1 , d^2 и d^3 , сила поля не влияет на электронную конфигурацию (см. рис. 104). Для конфигурации d^4 сильному и слабому полю будут отвечать состояния, различающиеся спином. В слабом поле не произойдет спаривания и суммарный спин $S=2$, в сильном поле благодаря спариванию $S=1$. Как видно, сильное поле вызывает дополнительное спаривание электронов по сравнению с тем, которое существует в свободном ионе. Поэтому комплексы сильного поля называют низкоспиновыми, а комплексы слабого поля — высокоспиновыми.

Справедливость выводов из теории электростатического кристаллического поля может быть проверена путем предсказания магнитных, термодинамических, спектральных и других свойств комплексных соединений.

* Величина расщепления $\Delta = 14D_q$ для лантаноидов значительно меньше, чем для переходных металлов, и имеет порядок $100\ \text{см}^{-1}$ ($1\text{—}5\ \text{кДж/моль}$). Это связано с тем, что внешние $5s^2p^6$ -электроны сильно экранируют f -оболочку от действия лигандов. В то же время внешние электроны мешают образованию π -связей лигандов с f -электронами, связь металл — лиганд здесь существенно ионная, и теория кристаллического поля хорошо описывает наблюдаемые для комплексов лантаноидов закономерности.

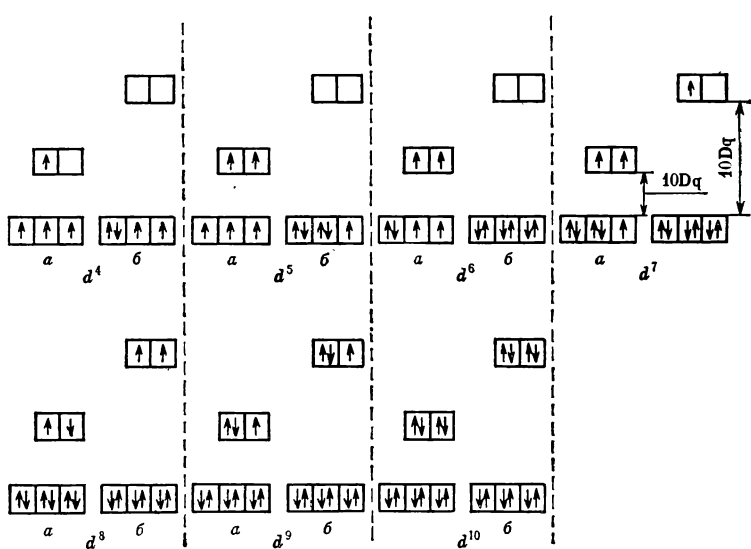


Рис. 104. Заполнение электронами d -орбиталей в октаэдрическом поле:
a — слабое поле; *б* — сильное поле

Магнитные свойства. Если принять, что парамагнетизм имеет только спиновое происхождение (т. е. считать орбитальный магнетизм незначительным из-за ограниченности орбитального движения в поле лигандов), то легко прийти к определенным выводам относительно магнитного момента. Рассмотрим в качестве примера комплексные ионы железа (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Из спектрохимического ряда следует, что ион CN^- создает сильное, а H_2O — слабое поле. В сильном поле d^6 -электроны иона Fe^{2+} образуют низкоспиновый комплекс (см. рис. 104). Суммарный спин $S=0$, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ должен быть диамагнитным, что подтверждает опыт. Напротив, в слабом поле четыре из шести d -электронов неспарены и $S=2$, комплексный ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ должен быть парамагнитным. Величина парамагнитного момента может быть рассчитана по формуле спинового парамагнетизма (см. § 14)

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)} \mu_B = \sqrt{n(n+2)} \mu_B,$$

где μ_B — магнетон Бора; n — число неспаренных электронов. Для данного комплекса

$$\mu = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = 4,90 \mu_B$$

в хорошем согласии с опытом для сульфата железа (II) ($5,26\mu_B$). Небольшое расхождение указывает, что орбитальный магнетизм все же вносит некоторый вклад в парамагнитную восприимчивость.

Стабильность и стереохимия комплексов соединений. В октаэдрическом поле энергия t_{2g} -орбиталей на $4D_q$ ниже той, какая была бы у иона в кристаллическом поле сферической симметрии, где отсутствует расщепление (см. рис. 103). Поэтому при заполнении электронами t_{2g} -орбиталей система стабилизируется по сравнению с произвольным заполнением d -орбиталей в сферически симметричном поле, а при заполнении e_g -орбиталей дестабилизируется. Для конфигурации d^1 величина ЭСКП равна $4D_q$, для конфигурации d^2 она составит $8D_q$ и т. д. (табл. 27). Для конфигураций d^0 и d^{10} ЭСКП=0 во всех полях, она равна нулю также и для d^3 -конфигурации в случае слабого поля, а максимального значения в том же поле ЭСКП достигает у систем с d^3 и d^8 -электронами. Этот вывод хорошо подтверждается экспериментальными данными по теплотам гидратации двухзарядных ионов переходных металлов 4-го периода. Если бы не существовало ЭСКП, то, согласно электростатическим представлениям, теплота гидратации двухзарядных ионов должна бы возрастать монотонно от Ca^{2+} к Zn^{2+} с уменьшением радиуса катиона. Действительно, точки для Ca^{2+} , Mn^{2+} и Zn^{2+} (ионов с ЭСКП=0) укладываются на монотонную кривую, а для других отклоняются от нее и тем больше, чем выше ЭСКП, образуя «двугорбую» кривую (рис. 105). Такой же двугорбый вид имеет кривая ЭСКП и для ионов лантаноидов. Для $La(f^0)$, $Cd(f^7)$ и $Lu(f^{14})$ ЭСКП=0.

Вычитание из экспериментальных теплот гидратации величин ЭСКП приводит исправленные значения в соответствие с монотонной кривой. Эффект ЭСКП проявляется и в ряде других свойств. Таким образом, теория кристаллического поля успешно объясняет кажущиеся аномалии в энергетике комплексных соединений, в константах устойчивости. Анализ данных об ЭСКП позволяет делать предсказания о координации лигандов в комплексном ионе. Так, если надо решить, какая из двух конфигураций комплекса будет устойчивее, надо сравнить, какая из них обладает в данном поле большей ЭСКП. Например, ионы с оболочкой d^8 , d^9 в сильных полях должны преимущественно создавать вокруг себя квадратно-плоскостную конфигурацию, а не октаэдрическую (ср. ЭСКП по табл. 27) [к-25]. Для комплексов с двумя d -электронами и более значения ЭСКП табл. 27 не вполне точны, так как рассчитаны без учета межэлектронного отталкивания. Однако они достаточны для ориентировочных оценок.

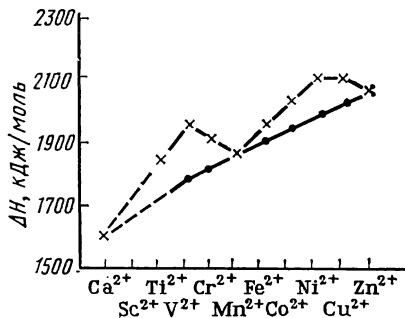


Рис. 105. Теплоты гидратации двухзарядных ионов металлов IV периода: × — экспериментальные значения; ● — значения, полученные при вычитании поправки на ЭСКП

Таблица 27. Энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) для d^n -систем

Система	Примеры	ЭСКП, D_q			
		октаэдрическая конфигурация комплекса*		квадратно-плоскостная конфигурация комплекса*	
		слабое поле	сильное поле	слабое поле	сильное поле
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0
d^1	$\text{Ti}^{3+}, \text{V}^{4+}$	4	4	5,14	5,14
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	8	8	10,28	10,28
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	12	12	14,56	14,56
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	6	16(1)	12,28	19,70(1)
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Os}^{3+}$	0	20(2)	0	24,84(2)
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$	4	24(2)	5,14	29,12(2)
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Rh}^{2+}$	8	18(1)	10,28	26,84(1)
d^8	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$	12	12	14,56	24,56(1)
d^9	$\text{Cu}^{2+}, \text{Au}^{2+}$	6	6	12,28	12,28
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$	0	0	0	0

* Цифры в скобках указывают число электронов, которые должны спариться при переходе от слабого поля к сильному.

Эффект Яна — Теллера. Из электростатических соображений можно ожидать для комплексного иона (молекулы) конфигурацию высшей симметрии, отвечающую данному числу одинаковых лигандов, например октаэдра при $KЧ=6$ или тетраэдра при $KЧ=4$. Однако встречаются исключения. Некоторые из них связаны с наличием у центрального иона (молекулы) вырожденных электронных уровней энергии. Об этом говорит теорема Яна — Теллера: «Если нелинейная система имеет вырожденные энергетические уровни в основном состоянии, то такое состояние будет неустойчивым, и в системе возникнут искажения, стремящиеся снять вырождение и сделать один из уровней более устойчивым» [к-25]*. Примером могут служить комплексы иона Cu^{2+} с шестью одинаковыми лигандами. Электронная структура d^9 иона Cu^{2+} в октаэдрическом поле шести лигандов состоит из двух уровней $(t_{2g})^6$ и $(e_g)^3$. Заселение высшего уровня $(e_g)^3$ осуществляется двумя способами: $(d_{z^2})^2 \times (d_{x^2-y^2})^1$ и $(d_{z^2})^1 (d_{x^2-y^2})^2$, т. е. основное электронное состояние дважды вырождено. Согласно теореме Яна — Теллера при этом октаэдр CuX_6 не будет стабильным и исказится, перейдя в конфигурацию тетрагональной бипирамиды с четырьмя короткими связями Cu—X в плоскости $хоу$ и двумя длинными связями Cu—X , направленными вдоль оси z . В поле тетрагональной симметрии вырождение снимается, энергии d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей уже не равны (см. рис. 102). На высшей орбитали $d_{x^2-y^2}$ находится теперь один электрон, а на более низкой d_{z^2} — два электрона вместо трех электронов на высшем уровне $(e_g)^3$ в октаэдре. Поэтому электронная энергия системы понижается, и ядерная конфигурация тетрагональной

* Такая формулировка общепринята, но не является вполне строгой [к-26].

бипирамиды (искаженный октаэдр) оказывается более устойчивой, чем октаэдрическая.

Эффект Яна — Теллера наблюдается не только у координационных соединений. Так, например, симметрия бензольного кольца искажается у иона бензола $C_6H_6^+$. При сохранении симметрии заселение двух внешних π_2 -, π_3 -орбиталей осуществлялось бы как $(\pi_2)^2(\pi_3)^1$ и $(\pi_2)^1(\pi_3)^2$, т. е. основное состояние было бы дважды вырождено. Искажение симметрии устраняет вырождение. По той же причине для циклооктатетраена C_8H_8 (см. с. 233) невозможна высокая симметрия правильного плоского восьмиугольника: тогда на вырожденных внешних π -орбиталях находилось бы по одному электрону ($S=1$), состояние было бы вырожденным, триплетным и, согласно Яну — Теллеру, неустойчивым. Поэтому C_8H_8 — неплоский цикл.

Спектры поглощения координационных соединений. Координационные соединения большинства переходных металлов окрашены, т. е. поглощают свет в видимой области, в области относительно длинных волн. Следовательно, частоты соответствующих переходов между электронными уровнями

$$\nu = (E_2 - E_1)/h = 1/\lambda$$

должны быть относительно малы (10 000—30 000 cm^{-1}). Это значит, что уровни энергии, между которыми происходит переход, лежат достаточно близко. Теория кристаллического поля относит указанные полосы поглощения к $d-d$ -переходам между уровнями, образовавшимися при расщеплении термина в поле лигандов. Такие переходы внутри одного и того же подуровня ($d-d$ или $f-f$) называют *интраконфигурационными*. Рассмотрим их на простейших примерах.

Для иона Ti^{3+} с одним d -электроном основной терм 2D расщепляется в октаэдрическом поле на два подуровня t_{2g} и e_g , причем электрон находится на более низком t_{2g} -уровне. Расстояние между уровнями зависит от силы поля. Возможен ли переход электрона между уровнями t_{2g} и e_g ? Ведь оба эти уровня d -состояния, а правило Лапорта запрещает переход $d \rightarrow d$ (см. § 8). Но этот запрет строг для свободного атома, где электрон находится в центрально-симметричном поле. В поле, не имеющем центра симметрии (например, тетраэдрическом), запрет не строг, в октаэдрическом поле, имеющем центр симметрии, он тоже не строг, так как центральный ион колеблется в поле шести лигандов, временно смещаясь от центра. В связи с этим поглощение света оказывается возможным и возникает спектр перехода $t_{2g} \rightarrow e_g$. Каким он должен быть? Так как это переход, связанный с нарушением правила Лапорта, спектр не должен быть интенсивным. Поскольку это переход между близкими уровнями, он должен лежать в области сравнительно длинных волн, комплекс типа Ti^{3+} должен быть окрашен. Действительно, в водном растворе существует фиолетовый $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, интенсивность окраски слабая*, максимум полосы поглощения лежит при 20 300 cm^{-1} . От-

* Интенсивность полос в таких спектрах в тысячи раз меньше, чем в спектрах органических красителей.

сюда для октаэдрического поля в данном случае величина $10D_q = 20\ 300\ \text{см}^{-1}$. В полях менее высокой симметрии полосы должны быть интенсивнее (менее строг запрет Лапорта!); расстояние между компонентами расщепленного терма здесь меньше, значит, полоса поглощения должна смещаться в сторону более длинных волн. Так, не имеющий правильной октаэдрической структуры комплекс $\text{KTi}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ окрашен в коричнево-красный цвет. Теория объясняет, таким образом, окраску координационных соединений. Ответствен за нее здесь комплексный ион, который можно называть, согласно Йоргенсену, неорганическим хромофором. С ростом силы поля полоса поглощения должна смещаться в область более коротких волн. Как видно из рис. 102, в полях низкой симметрии расщепление приводит к образованию не двух, а трех и четырех уровней, вследствие чего в спектре соответствующих комплексов с одним d -электроном должно быть уже более одного максимума поглощения. Анализ спектров поглощения по числу полос и их интенсивности позволяет установить структуру координационного соединения. В качестве примера приведем определение структуры аквакомплексов иона меди Cu^{2+} . Уровень иона $\text{Cu}^{2+}(d^9)$ в октаэдрическом поле расщепляется на два, а в тетрагональном — на четыре подуровня*. Между двумя уровнями возможен лишь один переход, а между четырьмя — три перехода с нижнего уровня (см. рис. 102). Поскольку в спектре водных растворов CuSO_4 находят одну полосу в близкой ИК-области и две налагающиеся полосы в видимом участке, следует сделать вывод, что шесть молекул H_2O располагаются вокруг иона меди, образуя тетрагональную бипирамиду. Для d^n -электронов вопрос о возможных переходах усложняется.

Кроме полос интраконфигурационных ($d-d$, $f-f$) переходов в спектрах комплексных соединений могут наблюдаться также интенсивные полосы так называемых интермолекулярных переходов, которые лежат в УФ-области и примыкающей к ней части области видимого спектра. Это — полосы *переноса заряда*. Они возникают при поглощении квантов света, вызывающих переход электрона с МО, локализованной на лиганде, на МО, локализованную на центральном атоме, или наоборот, т. е. при внутримолекулярном окислительно-восстановительном процессе. К интермолекулярным относятся также так называемые Ридберговские полосы в УФ-спектре, связанные с возбуждением электронов центрального атома (изменение квантовых чисел n или l).

В заключение надо подчеркнуть два обстоятельства, касающихся теории кристаллического поля: успех ее предсказаний во многом определяется тем, что она учитывает влияние симметрии комплексного иона на электронную структуру иона-комплексобразователя. Обычно выводы, делаемые на основе свойств симметрии, являются хорошо обо-

* Необходимо иметь в виду следующее. В конфигурации d^9 не хватает одного электрона до заполнения d^{10} -оболочки, существует электронная дырка, которая эквивалентна одному положительному электрону. Поэтому расщепление такое же, как и для d^1 -конфигурации, только порядок уровней — обратный. Аналогично обстоит дело у d^2 - и d^8 -конфигураций и т. д.

снованными. Что же касается согласия рассчитанной на основе электростатики свойств с истинными (например, параметра расщепления $10D_q$), то удовлетворительные результаты получаются, когда теорию применяют к соединениям с высокой полярностью связи металл — лиганд, в большинстве случаев согласие скорее качественное. Это — следствие ограниченности теории.

В теории кристаллического поля (ТКП) лиганды выступают только как источник создаваемого ими поля. Химическая связь центральный ион — лиганд рассматривается как ионная (например, в $[\text{CoF}_6]^{3-}$) или ион-дипольная ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), электронная оболочка центрального иона — как автономная, а оболочки лигандов вообще не рассматриваются. Такой подход является приближенным. Опыты по электронному парамагнитному резонансу показывают, что электронная плотность не сосредоточена на лигандах и центральном ионе, а частично «размазана» в объеме комплексного иона, т. е. что связь в координационных соединениях — ковалентная с большей или меньшей полярностью. Для описания такой связи необходимо привлечь теорию молекулярных орбиталей, как более общую, чем электростатическая теория ионной связи. В ней находят объяснение тонкие магнитные эффекты, интенсивность спектров поглощения и другие свойства, не получившие объяснения в ТКП. Сама же ТКП оказывается частным случаем более общей теории МО ЛКАО, получившей в химии координационных соединений название теории поля лигандов (ТПЛ), основы которой заложены Ван-Флеком.

Метод МО ЛКАО в приложении к координационным соединениям переходных металлов. Теория поля лигандов. В методе МО ЛКАО принимают, что электроны движутся в поле, создаваемом лигандами и центральным ионом. Молекулярную орбиталь ψ можно представить как линейную комбинацию АО центрального иона (χ_I) и атомных орбиталей лигандов (χ_L): $\psi = c_I \chi_I + \sum c_L \chi_L$. Можно рассматривать линейную комбинацию АО лигандов как одну так называемую групповую орбиталь γ_L . Тогда искомая МО примет вид: $\psi = c_I \chi_I + c_L \gamma_L$. Групповая орбиталь лигандов и АО центрального иона должны относиться к одному и тому же типу симметрии, характерному для точечной группы симметрии комплекса, иначе линейная комбинация невозможна (см. § 25). Число МО комплекса будет равно общему числу АО лигандов и центрального иона. Коэффициенты c_I и c_L можно найти вариационным методом. Если $c_I^2 = c_L^2 = 0,5$ (интегралом перекрывания пренебрегаем), связь чисто ковалентная. При $c_I = 1$ и $c_L = 0$ МО сосредоточена целиком на центральном атоме, связь между ним и лигандами чисто ионная. Это и есть предельный случай, рассматриваемый в теории кристаллического поля. Большей частью c_I ближе к 1, чем к $\sqrt{0,5}$, т. е. связь ближе к ионной, чем к чисто ковалентной.

Рассмотрим МО координационного соединения на простейшем примере октаэдрического комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [к-28]. В образовании химической связи участвуют АО иона Ti^{3+} и σ -орбитали неподеленных пар молекул воды. Наименьшее число таких орбиталей — шесть, по одной от каждой молекулы воды. Все они эквивалентны. Обозначим

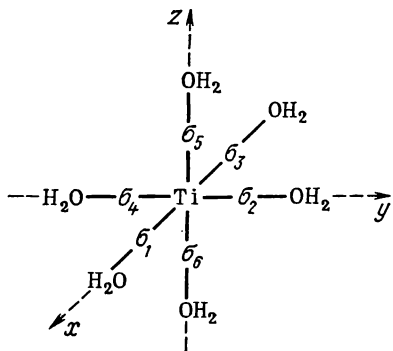


Рис. 106. Система координат для иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

их символами σ с индексами, номерами лигандов: $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$ и σ_6 (рис. 106). Центральный ион может предоставить девять внешних АО: пять $3d$ -, одну $4s$ - и три $4p$ -орбитали (занятые и вакантные). Таким образом можно получить $6 + 9 = 15$ молекулярных орбиталей. Орбиталь $4s$ положительна во всех направлениях. Групповая орбиталь лигандов также положительная:

$$\gamma_i = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6).$$

Обе они одинаково преобразуются при всех операциях точечной группы симметрии октаэдра (O_h) и относятся поэтому к одному и тому же типу симметрии a_1 . При комбинировании они дают две молекулярные орбитали: связывающую (a_{1g})

$$\Psi_{(\sigma_s)} = c_1 4s + c_2 \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$$

и соответствующую разрыхляющую (a_{1g}^*), отличающуюся знаком при c_2 . Орбиталь p_x комбинирует только σ_1 - и σ_3 -орбиталями (рис. 106):

$$\Psi_{(\sigma_x)} = c_3 4p_x + c_4(\sigma_1 - \sigma_3)^*.$$

Знак «—» перед σ_3 объясняется тем, что p_x -АО перекрываются с σ_3 -орбиталью своей отрицательной долей. Здесь p_x -АО и групповая орбиталь ($\sigma_1 - \sigma_3$) относятся к типу t_{1u} точечной группы симметрии октаэдра и при комбинировании дают МО тоже типа t_{1u} . Аналогично

$$\Psi_{(\sigma_y)} = c_3 4p_y + c_4(\sigma_2 - \sigma_4), \quad \Psi_{(\sigma_z)} = c_3 4p_z + c_4(\sigma_5 - \sigma_6).$$

Три $3p$ -орбитали эквивалентны так же, как и все σ -орбитали. Поэтому связывающие $\Psi_{(\sigma_x)}$, $\Psi_{(\sigma_y)}$, $\Psi_{(\sigma_z)}$ -орбитали также эквивалентны, т. е. возникает трехкратное вырождение. (Символ этих орбиталей в теории групп t_{1u} .) Им соответствуют и трижды вырожденные разрыхляющие орбитали (t_{1u}^*), отличающиеся знаком при c_4 . Из $3d$ -орбиталей в октаэдрическом поле комбинируют с орбиталями лигандов только две (см. рис. 100 и 106). Это $d_{(x^2-y^2)}$ и d_{z^2} , обе они относятся к типу e_g точечной группы симметрии октаэдра. Орбиталь $d_{(x^2-y^2)}$ перекрывается только с четырьмя σ -орбиталями, лежащими в одной плоскости по осям x и y :

$$\Psi_{(\sigma_{x^2-y^2})} = c_5 3d_{x^2-y^2} + c_6(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4).$$

* Здесь и далее коэффициенты в групповой орбитали опущены для упрощения.

Орбиталь d_{z^2} перекрывается сильнее σ_5 и σ_6 и менее сильно («баранкой») с σ -орбиталями, лежащими в плоскости xy :

$$\Psi(\sigma_{z^2}) = c_7 3d_{z^2} + c_8 (2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4).$$

Так как $3d$ -орбитали эквивалентны, образованные ими $\Psi(\sigma_{x^2-y^2})$ - и $\Psi(\sigma_{z^2})$ -связывающие орбитали также эквивалентны, т. е. наблюдается двукратное вырождение. (В теории групп эти орбитали обозначаются e_g .) Соответственно имеются дважды вырожденные разрыхляющие орбитали e_g^* . Орбитали $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ и $3d_{xy}$ здесь не перекрываются ни с одной из σ -орбиталей молекулы воды и поэтому входят в состав комплекса как несвязывающие орбитали. Все они эквивалентны (трехкратное вырождение). В теории групп их обозначают t_{2g} . В определенных случаях они способны образовывать с орбиталями лигандов π -связи, поэтому их иногда обозначают как π_{xz} -, π_{yz} - и π_{xy} -орбитали. Схема уровней МО октаэдрического комплекса приведена на рис. 107. В частности, для иона $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+}$ 13 электронов (12 от неподеленных пар H_2O и d -электрон иона Ti^{3+}) размещаются, как указано на рис. 107. Анализ заселенности уровней в ионе $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{3+}$ позволяет сделать некоторые общие выводы:

1. Электроны неподеленных пар лиганда переходят на молекулярные орбитали, т. е. происходит частичное смещение электронной плотности в направлении лиганд \rightarrow центральный ион, благодаря чему связь приобретает частично ковалентный характер.

2. В системе уровней имеется два близких уровня: несвязывающий t_{2g} и разрыхляющий e_g^* , образованные при участии d -уровней центрального атома. Расстояние между ними принимается равным $10Dq$. Именно они оказываются внешними электронными уровнями и заполняются электронами от одного до десяти. Этот вывод соответствует положению теории кристаллического поля о расщеплении уровня d -электронов на t_{2g} и e_g в октаэдрическом поле. Теория поля лигандов не нуждается в электростатических построениях для объяснения разделения орбиталей, образованных d -уровнем, на t_{2g} и e_g^* уровни. Различие в энергии между ними — обычное различие между несвязывающими и разрыхляющим уровнями.

3. Из второго вывода следует третий, именно, что все основные выводы и заключения, сделанные в ТКП на основе $t_{2g} - e_g$ -расщепления, остаются в силе в теории поля лигандов (магнетизм, энергия стабилизации, спектры и др.).

Теория поля лигандов позволяет по спектрам поглощения определять величину межэлектронного отталкивания. Это отталкива-

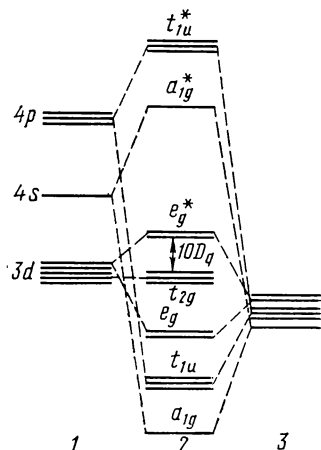
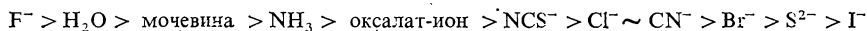


Рис. 107. Схема связей в октаэдрическом комплексе $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:

1 — уровни энергии свободного иона металла; 2 — уровни энергии комплексов; 3 — уровни энергии лигандов

ние уменьшается для иона-комплексобразователя по сравнению со свободным ионом. ТПЛ объясняет это тем, что при образовании связи металл — лиганд электроны металла растекаются по молекулярным орбиталям комплекса, и межэлектронное отталкивание уменьшается. Оно уменьшается тем значительнее, чем менее МО сосредоточена на металле, т. е. по мере усиления ковалентности связи. Найденный из спектров ряд межэлектронного отталкивания, названный нефелоксетическим рядом, имеет последовательность, близкую к последовательности роста ковалентности связи:



Таким образом, ТПЛ (метод МО ЛКАО) отражает реальное существование определенной ковалентности связи в комплексных соединениях. Достигая тех же результатов, что и ТКП, метод МО ЛКАО превосходит ее, учитывая возможности образования других связей, помимо чисто электростатических. Поэтому в теории поля лигандов получила объяснение химическая связь не только в ионогенных, но и в таких координационных соединениях, как соединения металлов с олефинами, в карбонилах металлов, «сэндвичевых» и других соединениях, где лиганды — малополярные или неполярные молекулы и поэтому электростатическая природа связи металл — лиганд исключается.

Карбонилы металлов. В теории поля лигандов принимается, что неподеленные пары электронов СО участвуют в образовании ковалентных связей, переходя на молекулярные орбитали комплекса. В октаэдрическом карбониле $Cr(CO)_6$ двенадцать электронов шести молекул СО переходят на σ -связывающие орбитали комплекса (a_{1g} , t_{1u} и e_g). Шесть электронов хрома располагаются на t_{2g} -орбиталях*. Эти орбитали не участвуют в образовании σ -связей. Но они могут образовать d — π -связи со свободными разрыхляющими π -орбиталями молекулы СО, каждая из трех t_{2g} -орбиталей с π^* -орбиталями двух молекул СО (рис. 108.) При

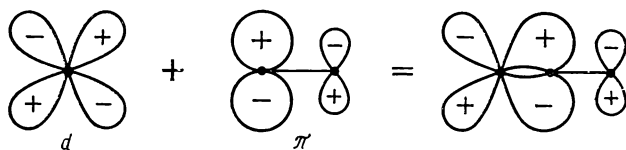


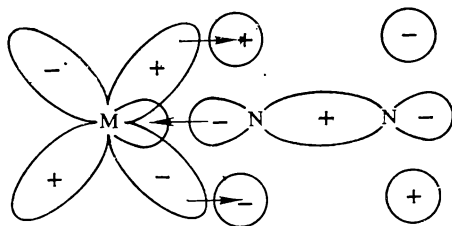
Рис. 108. Образование d — π -связи в карбониле переходного металла

этом электронный заряд перетекает частично с центрального атома на лиганды (так называемое обратное связывание). Так как заряд перетекает на разрыхляющую орбиталь, связь в лиганде между С и О ослабевает, из тройной становится двойной. Поскольку на σ -связывающих

* Случай сильного поля. Что поле сильное, говорит полоса поглощения $t_{2g} \rightarrow e_g$, лежащая в ультрафиолетовой области.

орбиталь электрон переносится от лигандов к центральному атому, а на d - π -орбиталях в обратном направлении, достигается равномерное распределение электронной плотности в координационном соединении. Итак, в карбониле $\text{Cr}(\text{CO})_6$, как и в других карбонилах, связь возникает, в основном, за счет обобществления в комплексе электронов неподеленных пар молекул CO и внешних электронов атома металла. Несомненно, что объяснение связей в карбонилах металлов и им подобных соединениях является большим успехом метода МО ЛКАО (теория поля лигандов).

Координационные соединения с участием молекулярного азота. Известная своей стабильностью молекула N_2 является изоэлектронным аналогом молекулы CO . Однако она отличается очень высоким ПИ (плохой донор электронов) и нулевым СЭ (плохой акцептор). Этому соответствует очень низкая ВЗМО и весьма высокая НСМО (см. § 31). Расстояние ВЗМО — НСМО в N_2 очень велико (~ 9 эВ). В связи с этим долгое время не предполагалось, что молекула N_2 может образовывать соединения, подобные карбонилам. Открытие координационных соединений тяжелых переходных металлов типа $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)] [\text{BF}_4]_2$, *цис*- $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$ и других, в которых молекула N_2 играет роль лиганда, составило новую главу в химии азота. Затем последовали и соединения легких переходных металлов $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3]$ и т. п. Важность этих соединений в том, что через них проходит путь к новым методам фиксации атмосферного азота (А. Е. Шилов с сотр., М. Е. Вольпин с сотр.). Химическая связь в этих соединениях имеет общие черты со связью в карбонилах металлов. И здесь электроны несвязывающих d -орбиталей металла (t_{2g}) переходят частично на π_g^* -разрыхляющие орбитали N_2 , а электроны σ -ВЗМО молекулы N_2 переходят частично на связывающие орбитали комплекса:



Молекула N_2 в этих соединениях и донор (σ -ВЗМО) и акцептор (π_g^* -НСМО) электронов, так же как была молекула CO в карбонилах. Отличие заключается в том, что нужны металлы, для которых расстояние между уровнями e_g — t_{2g} достаточно большое, чтобы способствовать σ -ВЗМО и π_g^* -НСМО молекулы азота перекрываться с d -орбиталями (e_g) и (t_{2g}). Орбитали $d(t_{2g})$ должны быть высокими потому, что π_g^* -НСМО N_2 лежит высоко (-7 эВ), а орбитали $d(e_g)$ должны лежать низко, так как ВЗМО N_2 лежит очень низко ($-15,6$ эВ). Этому требованию в первую очередь отвечают тяжелые переходные металлы, для которых e_g — t_{2g} расстояние больше, чем для Fe, Co и других легких металлов.

Во-вторых, t_{2g} -орбитали лежат тем выше, чем больше на них электронов (многочелноэлектронное отталкивание повышает энергию), поэтому рассмотренные комплексы возникают главным образом у переходных металлов в низших степенях окисления. Стабилизации таких комплексов благоприятствует включение вместе с N_2 лигандов сильного поля, способствующих большему расщеплению e_g-t_{2g} подуровней d -электронов, таких, как H , NH_3 и др. [38].

«Сэндвичевые» соединения. Карбонилы металлов открывают собой группу веществ, лежащих между неорганическими и органическими соединениями. К ним относятся и так называемые «сэндвичевые» соединения, такие, как ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ (см. рис. 75) или $Cr(C_6H_6)_2$. В этих соединениях атом металла расположен между двумя органическими циклами (отсюда и название «сэндвич»). Метод ВС относит сэндвичевые соединения к электронодефицитным. Например, 10 связей металл — углерод в ферроцене требуют согласно ВС-методу 20 электронов, в то время как атом Fe предоставит 8, а два пентадиенильных кольца — 10 π -электронов (всего 18). Описание ферроцена и других подобных соединений в методе ВС очень затруднено. Только теория молекулярных орбиталей дает правильное описание подобных молекул. Подход аналогичен к примененному при рассмотрении октаэдрических комплексов.

Молекулярные орбитали ферроцена строятся как линейные комбинации $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -АО железа и десяти π -орбиталей колец (по 5 от каждого кольца)*. Всего возникает 19 МО, среди них связывающие, несвязывающие и разрыхляющие. Сильно связывающими орбиталями являются a_{1g} , a_{2u} , e_{1u} и e_{1g} . На них размещаются 12 электронов. За этой замкнутой оболочкой следуют несвязывающие орбитали a'_{1g} , e_{2g} и e_{2u} . Электронные конфигурации МО аналогов ферроцена («ценовых» комплексов переходных металлов) имеют вид в согласии с их магнитными свойствами:

$Ti(C_5H_5)_2$	(12)	$(a'_{1g})^2$	$S = 0$
$V(C_5H_5)_2$	(12)	$(a'_{1g})^1 (e_{2g})^2$	$S = 3/2$
$Cr(C_5H_5)_2$	(12)	$(a'_{1g})^2 (e_{2g})^2$	$S = 1$
$Fe(C_5H_5)_2$	(12)	$(a'_{1g})^2 (e_{2g})^4$	$S = 0$
$Co(C_5H_5)_2$	(12)	$(a'_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{2u})^1$	$S = 1/2$
$Ni(C_5H_5)_2$	(12)	$(a'_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{2u})^2$	$S = 1$

Таким образом теория позволяет объяснить устойчивость молекул (заполнены только связывающие и несвязывающие орбитали), их спектры и магнитные свойства. Теория молекулярных орбиталей описывает свойства и других «электронодефицитных» молекул.

Локализованные молекулярные орбитали в координационных соединениях. На примере CH_4 и других молекул было показано, как многоцентровые орбитали можно преобразовать в эквивалентные локализованные молекулярные орбитали. Подобное преобразование возможно и для МО координационных соединений переходных металлов. Для октаэдрического комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ было получено шесть запол-

* Поэтому ферроцен и подобные ему соединения часто называют π -комплексами.

ненных σ -связывающих орбиталей (a_{1g} , a_{1u} , e_g). Эти заполненные орбитали — многоцентровые, например $\psi(\sigma_s)$, или a_1 — семицентровая. Линейной комбинацией многоцентровые орбитали можно преобразовать в шесть двухцентровых ЛМО в соответствии с наглядным представлением о шести связях металл — лиганд. Волновая функция двухцентровой ЛМО имеет вид

$$\psi = (c_1s + c_2p_x + c_3p_y + c_4p_z + c_5d_{z^2} + c_6d_{x^2-y^2}) + \sigma_L.$$

Как и для CH_4 , комбинацию АО одного атома, здесь металла, заменяем гибридной q -функцией:

$$q_{\text{Me}} = c_1s + c_2p_x + c_3p_y + c_4p_z + c_5d_{z^2} + c_6d_{x^2-y^2}.$$

Такой тип гибридизации атомных орбиталей центрального атома называют d^2sp^3 -гибридизацией. Теперь двухцентровый характер ЛМО явлен отчетливо: $\psi = q_{\text{Me}} + \sigma_L$. Локализованные МО-орбитали ортогональны (не перекрываются) и направлены от центра к вершинам октаэдра (лигандам)*. Частично заполненные МО (здесь это t_{2g} -МО) нельзя преобразовать подобным образом. Они по-прежнему рассматриваются как охватывающие всю молекулу.

При анализе спектров или процессов ионизации используются только такие делокализованные МО (см. § 43).

На этом заканчивается далеко не полное изложение применений метода МО ЛКАО к многоатомным молекулам. В последнее время Джонсоном и другими развивается еще одна разновидность метода молекулярных орбиталей, в которой обходятся без приближения ЛКАО. Это ССП— X_α метод рассеянных волн, в котором используется подход к расчету строения атомов и зонной структуры кристаллов, предложенный Слейтером. Этот метод имеет преимущество в выигрыше машинного времени при расчетах по сравнению с методом МО ЛКАО, но является пока удовлетворительным лишь при описании высокосимметричных молекул [к-22], [к-46].

Глава X. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

§ 49. Силы Ван-дер-Ваальса.

Другие виды неспецифического взаимодействия

Молекулы, валентно насыщенные в обычном понимании, такие, как CO_2 , H_2O , I_2 и др., взаимодействуют между собой, о чем свидетель-

* Напомним, что ЛМО — это орбитали молекулы, их не надо смешивать с гибридными орбиталями в методе ВС. В методе ВС часто «объясняют» геометрию и другие свойства молекул, используя гибридизацию связей. Как показал Йоргенсен, применение гибридизации в методе ВС во многих случаях неоправданно, именно в атомах с зарядом ядра $Z > 13$, так как при этом не учитывается, что ns -, np - и $(n-1)d$ -орбитали у элементов больших периодов часто сильно отличаются радиальными составляющими волновых функций; максимумы последних далеко отстоят друг от друга, что делает линейную комбинацию неэффективной. Так, для металлов группы железа средние радиусы атомов для $3d$ -, $4s$ - и $4p$ -состояний относятся, как 1:3:4. Подробно см. статью Йоргенсена «Крах теории гибридизации» [30].

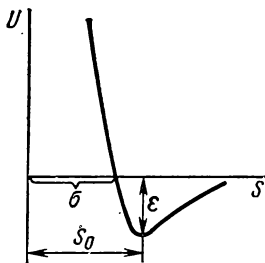


Рис. 109. Потенциальная кривая взаимодействия двух молекул:

s — расстояние между центрами молекул; U — энергия межмолекулярного взаимодействия

стует сжатие газов или их конденсация. Силы, действующие между молекулами и вызывающие отклонение газов от идеальности, называют силами Ван-дер-Ваальса, по имени ученого, который впервые учел взаимное притяжение и отталкивание молекул при выводе уравнения состояния реальных газов. Притяжение между молекулами возникает уже на довольно больших расстояниях (порядка 1 нм). То, что плотность жидкостей и кристаллов имеет вполне определенную величину, указывает на одновременное существование отталкивания между молекулами. Не будь отталкивания молекулы при сближении сливались бы в одно целое и плотность возрастала бы неограниченно.

В жидкости или в кристалле, построенном из молекул, притяжение сближает частицы до расстояния, на котором силы притяжения и отталкивания равны по величине и направлены навстречу друг другу*. Потенциальная кривая взаимодействия двух молекул приведена на рис. 109. От потенциальной кривой двухатомной молекулы она отличается лишь количественно: глубина потенциальной ямы — энергия взаимодействия — значительно меньше, а равновесное расстояние s_0 — больше. Таким образом, различие между химическими и межмолекулярными силами в первую очередь количественное, природа же сил в обоих случаях одна и та же — электрическая, поскольку молекулы, как и атомы, состоят из ядер и электронов. Расстояние между молекулами в жидкостях и кристаллах $\sim 3 - 5 \cdot 10^{-10}$ м, а энергия взаимодействия $\sim 1 - 5$ кДж/моль, что в 100 раз меньше энергии химической связи. Межмолекулярное ван-дер-ваальсово взаимодействие — слабое. Существуют и сильные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к химической связи, например, при образовании донорно-акцепторных и координационных соединений (см. §§36, 48). «Китайской стены» между этими двумя видами взаимодействия, очевидно, не существует.

Мерой энергии межмолекулярного взаимодействия может служить теплота испарения жидкостей $\lambda = \Delta H_{\text{исп}}$ (или теплота возгонки кристаллов, $\Delta H_{\text{возг}}$), которая расходуется на преодоление межмолекулярного притяжения при превращении жидкости в пар. Для большей точности

* Если в кристалле между молекулами действуют только силы Ван-дер-Ваальса, то равновесное расстояние между молекулами можно оценить, используя эффективные ван-дер-ваальсовы радиусы атомов (Полинг). Величина радиуса определяется как половина расстояния между двумя соприкасающимися одинаковыми атомами, принадлежащими каждый порознь одной из двух соседних молекул. Метильной группе CH_3 приписан радиус $2,0 \cdot 10^{-10}$ м, водороду — $1,2 \cdot 10^{-10}$ м, полутолщина ароматической молекулы принята равной $1,85 \cdot 10^{-10}$ м; для элементов ван-дер-ваальсовы радиусы приведены ниже:

Элемент	N	P	As	Sb	O	S	Se	Te	F	Cl	Br	I
$r \cdot 10^{10}$, м	1,5	1,9	2,0	2,2	1,40	1,85	2,0	2,20	1,35	1,80	1,90	2,15

из ΔH надо вычесть энергию, затраченную на работу расширения 1 моль газа при атмосферном давлении, равную

$$p(V_{\Gamma} - V_{\text{ж}}) \approx pV_{\Gamma} \approx RT.$$

В табл. 28 приведены величины $\lambda - RT$ при температуре кипения некоторых жидкостей. Сравнение теплот испарения показывает, что энергия межмолекулярного взаимодействия изменяется от жидкости к жидкости, иногда весьма значительно. Особенно велики теплоты испарения у так называемых ассоциированных жидкостей — воды, спиртов и т. п.

Это указывает на существование в ассоциированных жидкостях помимо ван-дер-ваальсового, также и другого, специфического взаимодействия между молекулами (см. § 50).

Ван-дер-ваальсово взаимодействие двух молекул на сравнительно больших расстояниях имеет характер возмущения электронного облака одной молекулы электронным облаком другой. При этом энергия системы понижается на величину энергии возмущения, называемую энергией межмолекулярного взаимодействия. Она состоит, как показывает квантовомеханический расчет, из энергии возмущения первого порядка, так называемой *электростатической*, и энергии возмущения второго порядка — *индукционной* и *дисперсионной*. Электростатическое взаимодействие возникает между электрически заряженными атомами (ионами), постоянными дипольными моментами полярных молекул, квадрупольными, октупольными и другими электрическими моментами молекул. Взаимодействие между ионами рассматривается особо. Для нейтральных же молекул в электростатическом взаимодействии важно так называемое ориентационное взаимодействие постоянных дипольных моментов молекул. Ориентационное, индукционное и дисперсионное взаимодействия — три важнейшие составляющие ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Эти силы называют дальнедействующими, так как энергия взаимодействия довольно медленно спадает с расстоянием и пропорциональна r^{-n} , где $n \leq 6$.

Ориентационные взаимодействия (эффект Кезома). Рассмотрим взаимодействие двух полярных молекул с одинаковыми электрическими дипольными моментами. При сближении они ориентируются так, чтобы

Т а б л и ц а 28. Температура кипения, теплота испарения и энергия межмолекулярного взаимодействия

Вещество	T , К	λ , кДж/моль	$\lambda - RT$, кДж/моль
Ag	87,25	7,607*	6,883
Kг	119,75	9,029	8,033
	119,95		
Хе	165,05	16,02*	14,6
CH ₄	111,57	8,197	7,268
C ₂ H ₆	184,52	14,63	13,09
C ₃ H ₈	231,09	18,78	16,86
C ₅ H ₁₂	309,22	25,79	23,22
H ₂ O	373,15	40,66	37,56
C ₂ H ₅ OH	351,52	38,58	35,66

* Теплота сублимации кристалла при $T=0$ К.

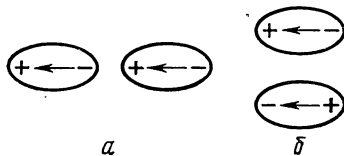


Рис. 110. Ориентационное взаимодействие полярных молекул (две возможные устойчивые ориентации)

энергия системы стала минимальной (рис. 110). Схема на рис. 110, а отвечает установке диполей в «хвост». Пусть расстояние между центрами диполей s намного больше l — длины диполя: $s \gg l$. Заряд электрического диполя обозначим через e . Энергию ориентационного взаимодействия можно представить как сумму кулоновского притяжения и отталкивания зарядов полюсов диполей:

$$U_{\text{оп}} = -\frac{e^2}{s-l} - \frac{e^2}{s+l} + \frac{2e^2}{s} = -\frac{2e^2 l^2}{(s^2 - l^2)s}.$$

Пренебрегая величиной l^2 по сравнению с s^2 в знаменателе и обозначая через μ дипольный момент ($\mu = el$), получим

$$U_{\text{оп}} = -2\mu^2/s^3. \quad (49.1)$$

Для двух разных полярных молекул с моментами μ_1 и μ_2 такой же расчет дает

$$U_{\text{оп}} = -2\mu_1\mu_2/s^3. \quad (49.2)$$

При установке диполей один под другим (рис. 110, б)

$$U_{\text{оп}} = -2\frac{e^2}{s} + 2\frac{e^2}{\sqrt{s^2 + l^2}} = \frac{-2e^2(s^2 + l^2) + 2e^2s\sqrt{s^2 + l^2}}{s(s^2 + l^2)}.$$

Учитывая, что $l^2 \ll s^2$, воспользуемся приближенным равенством

$$\sqrt{s^2 + l^2} \cong s + (1/2)(l^2/s). \quad \text{Тогда} \quad U_{\text{оп}} = -\frac{e^2 l^2}{s(s^2 + l^2)},$$

откуда следует:

$$U_{\text{оп}} = -\mu^2/s^3. \quad (49.3)$$

Формулы (49.1) — (49.3) справедливы для расчета энергии ориентационного взаимодействия тогда, когда тепловое движение не расстраивает ориентацию молекул, т. е. когда $U_{\text{оп}} \gg kT$. Поэтому они пригодны для расчета энергии в молекулярных кристаллах, где положение молекул фиксировано. В газах и жидкостях, в растворах и на поверхности (адсорбция) тепловое движение приводит к всевозможным ориентациям молекул. Усредняя энергию взаимодействия по всем возможным ориентациям с учетом теплового движения, получаем формулу для молекул с одинаковыми диполями

$$U_{\text{оп}} = -(2\mu^4/3s^6)(1/kT) \quad (49.4)$$

и для молекул с неодинаковыми дипольными моментами

$$U_{\text{оп}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3s^6} \frac{1}{kT}. \quad (49.5)$$

Для полярных молекул ориентационный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия жидкостей можно оценить, не зная конкретных расстояний между молекулами. В полярном диэлектрике на молекулу действует эффективное поле, создаваемое всеми остальными молекулами $E_{\text{эфф}}$. Понижение энергии для одного моля частиц при этом

$$W = -1/2 N_A \mu E_{\text{эфф}}.$$

(Множитель $1/2$ введен, чтобы не учитывать взаимодействие одной частицы дважды.) Эффективное поле можно выразить через диэлектрическую проницаемость ϵ и показатель преломления среды n_D , в результате чего получим

$$W = -RT \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon - n_D^2)}{\epsilon(n_D^2 + 2)}.$$

Вычисленные по этой очень приближенной формуле значения W показывают, что ориентационный вклад в энергию сцепления полярных жидкостей весьма существен, но все же меньше вклада дисперсионных сил.

Электростатические силы аддитивны. В ионном кристалле благодаря этому энергия связи на пару ионов выше, чем в молекуле. Однако ориентационное взаимодействие в общем случае не аддитивно, так как взаимная ориентация двух диполей мешает им ориентироваться относительно третьего. Поэтому эффект ориентационного взаимодействия уступает действию аддитивных дисперсионных сил. Ориентационное взаимодействие наиболее существенно для сильно полярных молекул.

Индукционное взаимодействие (эффект Дебая). Молекула, обладающая постоянным дипольным моментом, наводит в другой молекуле, неполярной или полярной, так называемый индуцированный дипольный момент. Зависимость наведенного дипольного момента от напряженности поля E можно представить рядом (19.3)

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E + \beta E^2 + \dots$$

Для небольших полей пренебрегаем всеми членами, кроме первого:

$$\vec{\mu}_{\text{инд}} = \alpha E, \quad (49.6)$$

где α — поляризуемость молекулы (см. § 19). Индуцированный дипольный момент имеет то же направление, что и постоянный диполь, вызвавший его появление. Взаимодействие постоянного диполя одной молекулы и наведенного им диполя второй понижает потенциальную энергию системы из двух молекул и упрочняет систему. Рассмотрим простейший и в то же время важный случай взаимодействия полярной и неполярной молекул.

В неполярной молекуле, отстоящей от центра диполя полярной молекулы на расстоянии s , индуцирован момент $\mu_{\text{инд}}$. Энергия взаимодействия молекул $U_{\text{инд}}$ зависит от напряженности поля E , создаваемого в центре неполярной частицы постоянным диполем полярной молекулы, и от величины индуцированного момента $\mu_{\text{инд}}$:

$$U_{\text{инд}} = - \int_0^E \mu_{\text{инд}} dE. \quad (49.7)$$

Интеграл берется от 0 до E , так поля в центре неполярной молекулы не было и, возникнув под внешним влиянием, оно выросло от 0 до E . Подставив в (49.7) величину $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$, получим

$$U_{\text{инд}} = -1/2 \alpha E^2. \quad (49.8)$$

Напряженность поля E в центре неполярной молекулы создается положительным и отрицательным полюсами постоянного диполя:

$$E = \frac{e}{\left(s - \frac{l}{2}\right)^2} - \frac{e}{\left(s + \frac{l}{2}\right)^2} = \frac{2sle}{\left(s^2 - \frac{l^2}{4}\right)^2}.$$

Здесь, как и раньше, принимая $s^2 \gg l^2$, получим

$$E = 2el/s^3 = 2\mu/s^3. \quad (49.9)$$

Подставив E из (49.9) в (49.8), определяем энергию индукционного взаимодействия:

$$U_{\text{инд}} = -2\alpha\mu^2/s^6. \quad (49.10)$$

Если учесть, что наводящая диполь полярная молекула сама обладает поляризуемостью, формула (49.10) примет вид

$$U_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha_1\mu^2}{s^6(1 - 4\alpha_1\alpha_2/s^3)}. \quad (49.11)$$

Полярная молекула может индуцировать дипольный момент в другой полярной молекуле. Учет индуцированного диполя дает для энергии взаимодействия двух одинаковых полярных молекул уравнение

$$U_{\text{ор-инд}} = -\frac{2\mu^2}{s^3\left(1 - \frac{2\alpha}{s^3}\right)}. \quad (49.12)$$

вместо (49.1).

Энергия индукционного взаимодействия, как и ориентационного, убывает пропорционально шестой степени расстояния, но индукционное взаимодействие не зависит от температуры. Последнее связано с тем, что ориентация наведенного диполя не может быть произвольной, она определяется направлением постоянного диполя. Величина $U_{\text{инд}}$ тем значительнее, чем выше поляризуемость неполярной молекулы. Индукционное взаимодействие наблюдается при образовании гидратов благородных газов, в растворах полярных веществ в неполярных, например ацетона в CCl_4 и других подобных смесях, и существенно только для молекул со значительной поляризуемостью. К ним, в первую очередь, относятся молекулы с сопряженными связями. Индукционное взаимодействие не аддитивно. Это становится ясным, если рассмотреть неполярную частицу в поле двух симметрично расположенных зарядов. Каждый из них, действуя сам, вызвал бы индукционный эффект, но совместное их действие создает два диполя, равных по величине и направленных противоположно, т. е. не понижает энергию.

Дисперсионное взаимодействие (эффект Лондона). Существуют молекулы, для которых электростатическое взаимодействие исключается благодаря сферически симметричному распределению заряда. У таких молекул нет не только дипольного, но и квадрупольного, октупольного и других электрических моментов. Таковы одноатомные молекулы

благородных газов. Однако и эти газы при охлаждении сжижаются под давлением и (кроме гелия) отвердевают. Силы, действующие между молекулами в этом случае, называют дисперсионными. Они играют большую роль при взаимодействии и между всеми другими молекулами, без исключения. Решение уравнения Шредингера для системы из двух молекул методом возмущений указывает на существование энергии электростатического, индукционного и дисперсионного взаимодействия. Каждый из трех эффектов имеет строгое квантовомеханическое определение. Но если первые два можно понять и на основе представлений электростатики, то дисперсионное взаимодействие объяснимо только на основе квантовой механики. Грубое модельное представление о дисперсионном взаимодействии между двумя атомами благородного газа можно составить, рассматривая ядро атома и электрон, движущийся вокруг него, как положительный и отрицательный полюсы мгновенного электрического диполя. Направление этого диполя меняется с частотой $\nu = 10^{15}$ циклов в секунду, вследствие чего атом не обладает дипольным моментом постоянного направления. В среднем по времени его дипольный момент равен нулю. Однако при встрече двух атомов мгновенные диполи ориентируются друг относительно друга, и их направление изменяется «в такт». Это уменьшает потенциальную энергию системы на величину, называемую энергией дисперсионного взаимодействия.

Сущность происходящего заключается в том, что электроны в атомах и молекулах можно уподобить колеблющимся около ядра частицам — осцилляторам. Согласно квантовомеханическим представлениям осциллятор даже при абсолютном нуле совершает колебания с так называемой нулевой энергией: $\varepsilon = \frac{1}{2} h\nu_0$, где ν_0 — частота колебаний осциллятора. При сближении двух осцилляторов и их ориентации в такт происходит нечто подобное соединению двух маятников упругой нитью: из двух колебаний осцилляторов с частотами ν_0 возникают два, близких к ним с частотами $\nu_1 > \nu_0$ и $\nu_2 < \nu_0$. Если до сближения сумма нулевой энергии двух частиц была $2 \cdot \frac{1}{2} h\nu_0 = h\nu_0$, то, как показывает расчет, при сближении, когда происходит взаимное возмущение электронного облака двух молекул, суммарная нулевая энергия станет равной

$$\frac{1}{2} h(\nu_1 + \nu_2) \approx h\nu_0 [1 - (\alpha^2/2s^6)].$$

Таким образом произойдет понижение нулевой энергии системы, равное по величине:

$$U_{\text{дисп}} = -(h\nu_0/2) (\alpha^2/s^6).$$

Если считать электроны в атомах и молекулах не линейными, а пространственными осцилляторами, то получим

$$U_{\text{дисп}} = -(3h\nu_0/4) (\alpha^2/s^6). \quad (49.13)$$

Дисперсионное взаимодействие имеет чисто квантовомеханическую природу — понижение суммарной нулевой энергии осцилляторов. Объединяя в (49.13) постоянные для данной молекулы величины в одну, получим

$$U_{\text{дисп}} = -C/s^6, \quad (49.14)$$

где C — константа. Лондон, разработавший теорию дисперсионного взаимодействия, показал, что величину нулевой энергии осциллятора можно заменить потенциалом ионизации частицы I . Тогда для одинаковых частиц константа Лондона C равна

$$C = (3a^2/4)I, \quad (49.15)$$

для неодинаковых частиц

$$C = \frac{3}{2} \alpha_1 \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}. \quad (49.16)$$

Так как потенциалы ионизации молекул колеблются в нешироких пределах вблизи 10 эВ, то различие в энергии дисперсионного взаимодействия определяется главным образом поляризуемостью молекул. Энергия дисперсионного взаимодействия так же, как ориентационного и индукционного, обратно пропорциональна шестой степени расстояния*.

Особенностью дисперсионного взаимодействия является его всеобщность — во всех молекулах есть движущиеся электроны, поэтому дисперсионное взаимодействие существенно для всех без исключения молекул. Дисперсионное взаимодействие для неполярных молекул — главный и практически единственный источник сил Ван-дер-Ваальса. Дисперсионное взаимодействие вносит известный вклад также в энергию ионной связи в молекулах и кристаллах.

Другой важной особенностью дисперсионного взаимодействия является его аддитивность. Например, если имеются три частицы, то общая энергия их взаимодействия U_{123} складывается из энергий парного взаимодействия U_{12} , U_{23} и U_{31} :

$$U_{123} = U_{12} + U_{23} + U_{31}.$$

Наглядно эту аддитивность можно объяснить как результат согласованного в такт движения электронных осцилляторов, понижающего общую нулевую энергию системы**. Аддитивность дисперсионных сил проявляется в адсорбции и других процессах, связанных с конденсацией газа.

Дисперсионные силы играют большую роль при взаимодействии не только отдельных молекул, но и макроскопических частиц, например коллоидных. Благодаря аддитивности дисперсионных сил энергия взаимодействия одной молекулы со всеми молекулами другой коллоидной частицы убывает уже не пропорционально шестой, а только третьей степени расстояния. Если же учесть взаимодействие всех молекул одной коллоидной частицы со всеми молекулами другой, то суммарная дис-

* Формула (49.16) выведена для взаимодействия двух частиц. Для приближенного расчета теплоты испарения жидкости надо ввести поправочный коэффициент, учитывающий координационное число и др., т. е. взаимодействие частицы со всем ее окружением.

** Эта аддитивность не вполне строгая, чем, по-видимому, объясняется факт образования инертными газами при отвердевании (кроме гелия) гранцентрированных, а не гексагональных решеток с плотнейшей упаковкой.

персионная энергия, отнесенная к единице поверхности, спадает пропорционально квадрату расстояния между поверхностями макрочастиц:

$$U = -(\pi n^2 C / 12) s^{-2},$$

где s — расстояние между поверхностями частиц; n — число молекул в единице объема вещества; C — константа Лондона по (49.16). Таким образом суммарное взаимодействие оказывается значительным и на больших расстояниях. Исследование этого эффекта советскими физиками Ландау и Лифшицем и изучение Дерягиным сил отталкивания между коллоидными частицами позволило Дерягину разработать современную теорию устойчивости и коагуляции коллоидных систем.

Особый вид дисперсионного взаимодействия наблюдается в больших молекулах, где длина мгновенного осциллирующего диполя так велика, что взаимодействуют по сути не мгновенные диполи, а меняющие положение отдельные заряды. Это названное Лондоном униполярным взаимодействие существенно в молекулах с сопряженными связями, в высокополимерных и т. п. соединениях, где электрон может перемещаться вдоль цепочки сопряженных связей. Энергия униполярного взаимодействия обратно пропорциональна второй степени расстояния.

Таковы три основных типа дальнедействующих сил, ответственных за притяжение между молекулами, сил Ван-дер-Ваальса. На коротких расстояниях заметными становятся силы, возникающие при перекрывании электронных облаков молекул. На больших расстояниях они несущественны, так как электронная плотность в атомах падает практически до нуля уже на отдалении около $3 \cdot 10^{-10}$ м от ядра. Перекрывание электронных облаков может привести к двоякого рода результатам: если у частиц имеются незаполненные целиком или низколежащие свободные МО, могут образоваться межмолекулярные химические соединения, донорно-акцепторные, координационные и др.*; короткодействующие силы другого вида, силы отталкивания, возникающие при перекрывании заполненных оболочек, связаны с проявлением принципа Паули (см. § 36). Силы отталкивания — важнейшая компонента межмолекулярного взаимодействия. На коротких расстояниях они значительны и возрастают при сближении очень быстро. Энергию отталкивания аппроксимируют выражением

$$U_{\text{отт}} = Ae^{-s/\rho} \quad \text{или} \quad U_{\text{отт}} = Bs^{-n},$$

где A и ρ (или B и n) — константы, определяемые при исследовании столкновений атомов инертных газов и простейших молекул; обычно $n = 12$.

Энергия межмолекулярного взаимодействия складывается из энергии притяжения $U_{\text{пр}}$ и отталкивания $U_{\text{отт}}$. Первая из них — сумма энергий ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействия —

* Между молекулами действуют в ряде случаев и другие так называемые резонансные силы. Подробно об этом см. в книге [к-29].

обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Выражение для потенциальной энергии имеет вид

$$U = U_{\text{пр}} + U_{\text{отт}} = (U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}}) + U_{\text{отт}},$$

$$U = -\left(\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2a\mu^2 + \frac{3a^2}{4} I\right) s^{-6} + Ae^{-s/\rho}, \quad (49.17)$$

или

$$U = -\left(\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + 2a\mu^2 + \frac{3a^2}{4} I\right) s^{-6} + Bs^{-n}. \quad (49.18)$$

Анализ формулы (49.17) для U показывает, что ориентационная энергия значительна только для сильно полярных молекул, индукционная энергия обычно очень мала, и наиболее важным слагаемым в (49.17) является дисперсионная энергия (табл. 29). Особая важность дисперсионного взаимодействия в том, что нет веществ, в которых оно не проявлялось бы, и в аддитивности дисперсионных сил. Так как силы Ван-дер-Ваальса вызывают отклонение состояния газов от идеальности, то константы уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

связаны с параметрами уравнения (49.17) и могут быть вычислены по ним. Константа a определяется силами притяжения, константа b — короткодействующими силами отталкивания. Теория дает для неполярных молекул соотношение между дисперсионной энергией $U_{\text{дисп}}$ и постоянными Ван-дер-Ваальса:

$$ab = \frac{4\pi^2}{9} N_A U_{\text{дисп}} s_0^6,$$

которое хорошо подтверждается опытом [к-11]. Таким образом, теория межмолекулярного взаимодействия, развитая в работах Дебая и Лондона, правильно объясняет возникновение и природу межмолекулярного взаимодействия*. Так как параметры A и ρ (B и n) потенциала отталкивания в (49.17) и (49.18) не могут быть точно рассчитаны на основе теории, а значения поляризуемостей и константы Лондона не всегда известны и, учитывая приближенность электростатических расчетов, на опыте пользуются эмпирическими формулами для потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, отражающими вид формул (49.17) или (49.18). Особенно широко используется формула, называемая «потенциалом 6—12» Леннарда-Джонса:

$$U = 4\epsilon [(\sigma/s)^{12} - (\sigma/s)^6], \quad (49.19)$$

* Однако формулы для ориентационного и индукционного взаимодействий неточны для коротких расстояний, сравнимых с размерами самих молекул. Как показал Беттхер [к-30], на расстояниях от 2 до 1,5 радиуса молекулы энергия $U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}}$ оказывается выше на 50—100%, чем рассчитанная по приводимым здесь формулам. Это же справедливо и для взаимодействия в растворах, так как поправка мало зависит от диэлектрической проницаемости среды. Так же и формулы для $U_{\text{дисп}}$ не точны на очень коротких расстояниях.

где σ — постоянная; σ равна тому значению s , при котором $U = 0$ (диаметр столкновений); ε — максимальное значение энергии притяжения (или глубина потенциальной ямы), которая достигается при $s^0 = 2^{1/6} \sigma = 1,122\sigma$ (см. рис. 109). В табл. 30 приведены параметры потенциала Леннард-Джонса, полученные из значений вторых вириальных коэффициентов газов [к-29]. Из табл. 30 видно, что энергия взаимодействия на равновесных расстояниях имеет порядок 100—200 К ($1\text{К} = 8,31441 \text{ Дж/моль}$), диаметр столкновений $\sigma = 3\text{—}4 \cdot 10^{-10}$ м.

Т а б л и ц а 29. Вклады, вносимые различными эффектами, во взаимодействие между полярными молекулами [к-29]

Молекулы	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	$h\nu$, эВ	$U_s^6 \cdot 10^{-67}$, Дж·см ⁶		
				ор.	дисп.	инд.
CO	0,40	1,99	14,3	0,0034	67,5	0,057
HI	1,27	5,4	12	0,35	382	1,68
HBr	2,26	3,58	13,3	6,2	176	4,05
HCl	3,44	2,63	13,7	18,6	105	5,4
NH ₃	5,01	2,21	16	84	93	10
H ₂ O	6,15	1,48	18	190	47	10

Т а б л и ц а 30. Постоянные потенциала 6-12 Леннард-Джонса

Газ	ε/k , К	$\sigma \cdot 10^{10}$, м	b , см ³ /моль
Ne	34,9	2,78	27,10
Ar	119,8	3,405	49,80
Kr	171	3,60	58,86
Xe	221	4,10	86,94
N ₂	95,05	3,698	63,78
O ₂	118	3,46	52,26
CH ₄	148,2	3,817	70,16
CO ₂	189	4,486	113,9

Потенциал Леннард-Джонса широко используется для расчета свойств газов, жидкостей и твердых тел, в которых проявляются межмолекулярные силы, например неравновесных свойств газов (транспортные коэффициенты), структуры молекулярных кристаллов и др.

В свою очередь изучение равновесных и неравновесных свойств газов, структуры кристаллов, диэлектрических, оптических и других свойств веществ дает много для понимания природы межмолекулярных сил. Спектроскопия в ее различных формах — интенсивное средство исследования межмолекулярных сил. Наиболее мощным и перспективным для их исследования является метод рассеяния молекулярных пучков. Межмолекулярное взаимодействие играет большую роль и в химических процессах, оно проявляется в реакциях, протекающих в растворах, на поверхностях и в катализе. Исследование этих процессов также дает многое для понимания межмолекулярного взаимодействия. Межмолекулярные силы сейчас исследуются очень интенсивно из-за большой важности для физики, химии, молекулярной биологии, кристаллографии, науки о полимерах, коллоидной химии, химии поверхностей и других естественных наук.

Ван-дер-ваальсовы молекулы. Как видно из рис. 109, расстоянию s_0 отвечает минимум потенциальной энергии. На этом расстоянии система из двух молекул стабильнее, чем молекулы, взятые порознь. Можно ли назвать пару частиц в этих условиях молекулярным соединением? Ответ определяется соотношением между глубиной потенциальной ямы U_0 и энергией теплового движения kT . Последняя при комнатной температуре равна 2500 Дж/моль. Если $kT \ll U_0$, соединение

будет стабильным. Два атома водорода, соединяясь в молекулу, выделяют энергию $U_0 \approx 418\,000$ Дж $\gg kT$, почему молекула H_2 стабильна и при высоких температурах. Поскольку энергия межмолекулярного взаимодействия во многих случаях не превышает 1000—2000 Дж, соединения за счет сил Ван-дер-Ваальса обычно не образуются ($U_0 \ll kT$). Однако при низких температурах, если $U_0 \gg kT$, удается обнаружить такие молекулы, как гидраты благородных газов, молекулы типа Ar_2 , Xe_2 и др. Такие молекулы называют ван-дер-ваальсовыми (табл. 31) [45].

Таблица 31. Ван-дер-ваальсовы соединения

Молекула	Энергия диссоциации D_e , кДж/моль ^э	Равновесное расстояние $r_e \cdot 10^{10}$, м	Частота колебаний ω_e , см ⁻¹	Молекула	Энергия диссоциации D_e , кДж/моль ^э	Равновесное расстояние $r_e \cdot 10^{10}$, м	Частота колебаний ω_e , см ⁻¹
He ₂	0,0915	2,96	—	XeCl	2,692	3,18	26,3
Ne ₂	0,355	3,11	25	Mg ₂	4,773	3,890	51,12
Ar ₂	1,181	3,76	29	Ca ₂	12,860	4,277	64,93
Kr ₂	1,651	4,01	23	NeH ₂	0,311	2,94	30,5
Xe ₂	2,333	4,36	21	ArH ₂	0,718	3,22	44,4
NeNa	0,0969	5,29	6,2	KrH ₂	0,921	3,39	54,3
ArNa	0,465	4,991	13,6	XeH ₂	0,981	3,59	81,1
XeF	14,057	2,293	225				

Для них характерны большие равновесные расстояния и малые частоты колебаний. При адиабатическом расширении газовых смесей довольно легко образуются различные межмолекулярные соединения — комплексы типа: Ar_{2-16} , $ClCNaAr$, $ArNa$, HeI_2 , $ArCO_2$, N_2BF_3 и др. В некоторых из этих комплексов ($ArNa$, ArH_2 и т. п.) частицы связаны ван-дер-ваальсовыми силами, в других ($ArClF$, $ArBF_3$) проявляется также и донорно-акцепторное взаимодействие. Ван-дер-ваальсовы молекулы образуются также и при обычных температурах как соединения высокополярных молекул типа тринитробензола с сильнополяризующимися соединениями, содержащими системы сопряженных двойных связей, таких, как нафталин, антрацен, дифенилбутadiен и др. Здесь ван-дер-ваальсовы соединения образуются за счет сильного индукционного взаимодействия. При повышении температуры ван-дер-ваальсовы молекулы легко разлагаются. В принципе ван-дер-ваальсовы соединения могут образовывать любые молекулы, если $U_0 \gg kT$.

Ионно-молекулярное взаимодействие. Взаимодействие иона с молекулой представляет собой случай, промежуточный между обычным химическим и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Если из атома, например Na, образуется ион, то остается свободной низколежащая орбиталь, с которой удален электрон. Возможен частичный перенос электронного заряда молекулы на эту орбиталь катиона с образованием химической связи типа донорно-акцепторного взаимодействия. Но квантовомеханическое решение показывает (неэмпирические расчеты методом СПП МО ЛКАО), что связь между ионами щелочных металлов

и молекулами воды (и другими полярными молекулами) имеет преимущественно электростатическую природу, изменение распределения электронной плотности в молекулах обусловлено, в основном, поляризацией. А перенос электронного заряда с молекулы на катион значителен. Также и для анионов галогенов донорно-акцепторное взаимодействие уступает по значимости ион-дипольному, т. е. взаимодействию заряда иона с дипольным моментом молекулы. Поэтому можно приближенно считать, что в основе связи ион — молекула лежит электростатическое, а также индукционное и дисперсионное взаимодействия. Энергия электростатического и индукционного взаимодействия иона с полярной молекулой равна

$$U_{\text{эл. инд}} = -\left(\frac{e\mu}{s^2} + \frac{\alpha_2 e^2}{2s^4} + \frac{2\alpha_1 \mu^2}{s^6}\right) \left(1 - \frac{4\alpha_1 \alpha_2}{s^6}\right)^{-1},$$

где e — заряд иона; α_1 — поляризуемость иона; α_2 — поляризуемость молекулы; μ — дипольный момент молекулы. Если пренебречь поляризуемостью иона ($\alpha_1=0$), что допустимо, например, для ионов Li^+ , Na^+ и K^+ , то

$$U_{\text{эл. инд}} = -\left(\frac{e\mu}{s^2} + \frac{\alpha_2 e^2}{2s^4}\right). \quad (49.20)$$

Из (49.20) видно, что основная компонента энергии, энергия электростатическая $-(e\mu/s^2)$ спадает пропорционально только второй степени расстояния, т. е. значительна даже на больших расстояниях. Для системы однозарядный ион — молекула воды на расстоянии $3 \cdot 10^{-10}$ м она больше 40 кДж/моль без учета поляризуемости. Поэтому ион-дипольное взаимодействие играет большую роль в растворах электролитов в полярных растворителях: воде, спиртах, аммиаке и т. п. Особенно велико оно для ионов с заметной поляризуемостью (Ag^+ , Tl^+) и высоким зарядом (Ca^{2+} , La^{3+} и др.). Во всех этих растворах образуются довольно стабильные продукты взаимодействия иона с несколькими молекулами растворителя — сольваты (гидраты в водных растворах). Они особенно существенны для катионов, поскольку малый радиус катиона, согласно (49.20), способствует стабильности сольвата (гидрата). Анионы, как более крупные частицы, менее сольватированы.

Квантовохимические и классические расчеты показывают, что связь ион — H_2O довольно «гибкая». Изменение расстояний на несколько сотых нанометра и углов на несколько десятков градусов по сравнению с равновесными значениями изменяют энергию в пределах 20 кДж/моль. Первичные гидратные комплексы для Li^+ , Na^+ и K^+ содержат, согласно расчетам Жоголева с сотр., 6—8 молекул воды на ион. Устойчивые соединения ионов с одной и несколькими молекулами воды обнаружены в газовой фазе и исследованы при помощи масс-спектрометрического метода. Это так называемые ионные кластеры, исследование которых дает ценную информацию о процессах гидратации и состоянии ионов в растворах. Клементи с сотрудниками выполнили квантовохимические расчеты ab initio в сочетании с методом Монте-Карло для кластеров,

содержащих 50 и 200 молекул воды на ионную пару типа Li^+ и F^- , и для кластеров, содержащих 200 молекул воды на единственный ион. Они рассчитали энергию связи ион — молекула воды, которая хорошо согласуется с опытом, размеры и координационные числа для первой, второй и третьей гидратной оболочки ионов; детально рассмотрели функции радиального распределения $f_{i,a}$, где i — индекс иона; a — индексы одного из атомов воды (Н или О). Эти работы тем более важны, что разные экспериментальные методы определения координационных чисел ионов в растворах приводят к различным результатам. Энергия связи ион — молекула воды, размеры гидратных оболочек и соответствующие координационные числа по данным Клементи для кластеров из 200 молекул H_2O на 1 ион [47, 48] приведены ниже.

Ион	Li^+	Na^+	K^+	F^-	Cl^-
$\Delta H(\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O})_{\text{расч}}$, кДж/моль	130,9	97,57	67,78	92,80	47,57
$\Delta H(\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O})_{\text{эксп}}$, кДж/моль	142,0	100,4	74,89	97,49	54,81
Средний радиус 1-й оболочки $\cdot 10^{10}$, м	2,28	2,59	3,27	1,99	2,85
Среднее координационное число (1-й оболочки)	4,0	4,3	5,1	3,85	4,3
Средний радиус 2-й оболочки $\cdot 10^{10}$, м	4,65	$5,0 \pm 0,2$	5,45	3,85	4,92
Среднее координационное число (2-й оболочки)	11,0	$10,7 \pm 0,7$	16,2	9,1	11,1
Средний радиус 3-й оболочки $\cdot 10^{10}$, м	$8,0 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$	$5,8 \pm 0,1$	$7,85 \pm 0,1$
Среднее координационное число (3-й оболочки)	$30,4 \pm 0,6$	$19,6 \pm 0,3$	$35,9 \pm 0,4$	$14,8 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,5$

В растворах электролитов в неполярных растворителях к образованию сольватов приводят индукционное и дисперсионное взаимодействия. При взаимодействии иона с неполярной молекулой электростатическое взаимодействие осуществляется между зарядом иона и квадрупольным (октупольным и др.) моментом, но оно, в общем, незначительно. В то же время ион наводит в неполярной молекуле индуцированный дипольный момент. Энергия индукционного взаимодействия между ионом и наведенным диполем рассчитывается по формуле

$$U_{\text{инд}} = -\frac{\alpha_2 e^2}{2s^4} \left(1 - \frac{4\alpha_1 \alpha_2}{s^6} \right) \quad (49.21)$$

Если пренебречь поляризуемостью иона, формула упростится

$$U_{\text{инд}} = -(\alpha_2 e^2 / 2s^4).$$

Как видно из сравнения (49.21) и (49.11), если диполь в частице наводится ионом, энергия индукционного взаимодействия значительно больше, чем если диполь наводится полярной молекулой. Энергия индукционного взаимодействия значительна для сильно поляризующихся ионов и молекул. При этом, согласно (49.13), велико и дисперсионное взаимодействие. Суммарная энергия взаимодействия ион — неполярная молекула описывается приближенной формулой

$$U_{\text{инд-дисп}} = -(\alpha_2 e^2 / 2s^4) - (C/s^6). \quad (49.22)$$

В табл. 32 приведены вклады каж-
дого из эффектов $U_{\text{инд-дисп}}$ на рас-
стоянии, равном «диаметру столк-
новения» для взаимодействия ион —
неполярная частица [к-29].

Как показывают квантовомеха-
нические расчеты и расчеты по
(49.22), при столкновении ионов с
неполярными молекулами и атома-
ми могут образовываться устойчи-
вые соединения, например BeNe^{2+}
и BeNe^{2+} с энергией диссоциации
77,9 и 55,3 кДж/моль соответствен-
но. Опыт подтверждает существова-
ние подобных молекул. В плазме

обнаружены соединения ArF^+ , KrF^+ и другие молекулы и ионные класте-
ры. Энергия диссоциации $D_0(\text{ArF}^+) = 214$ кДж, $D_0(\text{KrF}^+) = 184$ кДж,
 $D_0(\text{Ar} - \text{N}^+) = 102,5$ кДж. Изучены также ионно-молекулярные взаимо-
действия в парах неорганических веществ при высоких температурах
типа $\text{K}^+ + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Br}^+$, $\text{Br}^- + \text{KBr} \rightleftharpoons \text{KBr}_2^-$, $\text{Cs}^+ + \text{Cs}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Cs}_3\text{SO}_4^+$ и др.
(Горохов, Гусаров, Кудин, Ярым-Агаев). Понижение энергии при обра-
зовании комплексных ионов K_2Br^+ , Cs_3SO_4^+ и других близко к 170—
210 кДж. Хотя механизм взаимодействия еще не до конца раскрыт, нет
сомнений, что большой вклад здесь вносит электростатический эффект.

§ 50. Водородная связь

Сравнение теплот испарения таких жидкостей, как вода, спирты, карбо-
новые кислоты и т. п., с теплотами испарения углеводородов ряда ме-
тана (табл. 28) показывает, что в первых межмолекулярное взаимо-
действия значительно более сильное. Высокие теплоты испарения
(~ 40 кДж/моль) не могут быть объяснены лишь ван-дер-ваальсовым
взаимодействием, энергия которого на порядок меньше. При исследо-
вании свойств таких жидкостей обнаруживается объединение их молекул
в димеры, тримеры и более сложные ассоциаты. Карбоновые кислоты
димеризованы и в парах. В этих так называемых ассоциированных
жидкостях помимо универсального ван-дер-ваальсового взаимодействия
между молекулами существует еще специфическое взаимодействие, на-
зываемое водородной связью (H-связью). Особенность такого взаимо-
действия состоит в том, что атом водорода, входящий в состав одной
молекулы ($\text{R}_1\text{A}-\text{H}$), образует вторую, обычно более слабую связь с
атомом В другой молекулы (BR_2) в результате чего обе молекулы объ-
единяются в комплекс $\text{R}_1\text{A}-\text{H}\dots\text{BR}_2$ через так называемый водородный
мостик $-\text{A}-\text{H}\dots\text{B}-$, в котором вторая связь изображается пунктиром
(рис. 111). Обычно длина водородной связи $\text{R}_{\text{HВ}} > r$. Примером комплек-
са с H-связью может служить димер муравьиной кислоты

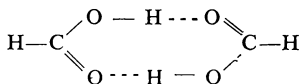


Таблица 32. Энергия взаимодействия
(кДж/моль) на расстоянии
«диаметра столкновения»

Молекула	Li^+		Cs^+	
	$-U_{\text{инд}}$	$-U_{\text{дисп}}$	$-U_{\text{инд}}$	$-U_{\text{дисп}}$
He	12,17	2,770	2,590	2,469
Ne	17,95	3,494	4,159	3,736
Ar	47,05	8,556	12,65	3,192
Kr	56,09	9,941	16,02	8,736
Xe	72,30	12,59	21,87	10,18
H_2	25,85	5,665	6,686	4,096
N_2	39,64	6,025	11,33	6,268
O_2	43,86	8,012	11,81	6,627
CO_2	60,25	9,531	17,65	9,820

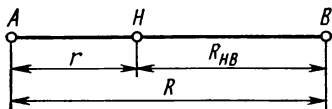


Рис. 111. Схема водородного мостика при образовании Н-связи

Соответственно этому $r(\text{H}\dots\text{O}) = 1,7 \cdot 10^{-10}$ м, тогда как $r(\text{O}-\text{H}) = 1 \times 10^{-10}$ м. Обычно длина мостика $r(\text{O}-\text{H}\dots\text{O}) \approx 2,7-2,8 \cdot 10^{-10}$ м, а $r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) \approx 2,5 \cdot 10^{-10}$ м. Так как длина гомеоплярной связи $r(\text{OH}) = 0,97 \cdot 10^{-10}$ м, а $r(\text{H}-\text{F}) = 0,92 \cdot 10^{-10}$ м, то длина водородной связи $\text{H}\dots\text{В}$ составляет около $1,6-1,8 \cdot 10^{-10}$ м. Из этого следует, что при образовании Н-связи молекулы сближаются теснее, чем при действии универсальных сил Ван-дер-Ваальса*. В общем случае атом А в водородном мостике $\text{A}-\text{H}\dots\text{В}$ — это F, O, N, Cl и другие атомы с высокой электроотрицательностью. Атом В также принадлежит к этим элементам и обычно имеет неподеленную электронную пару.

Первоначальный подход к изучению водородной связи был чисто электростатическим. Связи $\text{A}-\text{H}$ и $\text{B}-\text{R}_2$ — полярные, и принималось, что в мостике $\text{A}-\text{H}\dots\text{В}$ взаимодействие ориентационное. Но такой подход не мог объяснить наблюдаемой величины энергии водородной связи и некоторых других фактов: например, диоксан, имеющий очень малый дипольный момент, образует с фенолами комплексы через водородную связь более прочные, чем сильнополярные молекулы ацетонитрила и нитрометана.

Механизм водородной связи нельзя свести к одной электростатике, хотя она и вносит основной вклад в энергию связи. Большую роль в нем играет и донорно-акцепторное взаимодействие. На это впервые указал Н. Д. Соколов, разработавший квантовомеханическую теорию водородной связи на основе ВС-метода. Согласно Соколову [32], [к-31], при образовании водородной связи помимо чисто электростатического, ориентационного, эффекта происходит делокализация электронного заряда, т. е. частичный перенос заряда от молекулы донора $\text{B}-\text{R}_2$ к молекуле акцептору R_1-H . Такой перенос электронного заряда дополнительно понижает энергию системы и приводит к образованию комплекса. Для упрощения рассмотрим только мостик $\text{A}-\text{H}\dots\text{В}$. В связи $\text{A}-\text{H}$ положительный заряд на самом атоме Н мал. Но в процессе образования Н-связи электронный заряд с Н-атома «перетекает» на атом А, тем самым «высвобождая» s-орбиталь водорода для приема от атома В электронного заряда неподеленной пары, который и свяжет атомы Н и В водородной связью. При этом высвобождение s-орбитали атома Н «оголяет» протон. Поле протона велико, и притяжение им электронного заряда атома В весьма эффективно, в то же время других своих электронов около протона нет, и поэтому отталкивание молекулы BR_2 от $\text{R}_1\text{АН}$ в области атома Н сильно понижается. Оба эти результата

* Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов О и Н равна $3,60 \cdot 10^{-10}$ м.

высвобождения s-орбитали при образовании Н-связи способствуют ее упрочению. В то же время они объясняют, почему только водород способен образовывать подобную связь*. У всякого другого атома при высвобождении орбитали ядро не оголяется, и внутренние оболочки обеспечивают отталкивание от электронных оболочек второй молекулы.

Рассмотренный механизм переноса электронного заряда требует, чтобы связь А—Н отличалась заметной поляризуемостью, атом А — высокой электроотрицательностью, а атом В — донорными свойствами. Последним способствует наличие у атома В неподеленной электронной пары. Точные квантовомеханические расчеты показывают, что при сближении молекул раньше начинается их взаимная поляризация, а затем уже перенос заряда. Следовательно, ориентационное и индукционное взаимодействие способствует переносу заряда. При образовании водородной связи помимо переноса заряда свой вклад в общее понижение энергии вносят электростатическое, индукционное и дисперсионное взаимодействия обеих молекул. Таким образом, специфическое взаимодействие молекул через водородную связь осуществляется наряду с универсальным ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Если иногда энергия водородной связи сравнима или меньше энергии последнего, то и при этом водородная связь благодаря свойству направленности играет важную роль в строении образующихся комплексов. Как видно, взаимодействие молекул посредством водородной связи является промежуточным между ван-дер-ваальсовым взаимодействием и химической связью, точнее, включает черты того и другого типа взаимодействий.

Рассмотрим образование водородной связи с позиций метода молекулярных орбиталей (МО ЛКАО). Для упрощения возьмем лишь водородный мостик —А—Н...В— и его четыре электрона, два от группы А—Н и два от неподеленной пары атома В. Группа А—Н, подобно двухатомной молекуле, имеет σ - и σ^* -орбитали ($\psi_{АН}$ и $\psi'_{АН}$), атом В — орбиталь неподеленной пары (ψ_B). Волновая функция электрона в Н-связи образуется как линейная комбинация этих трех орбиталей:

$$\psi = \psi_{АН} \pm \psi'_{АН} \pm \psi_B$$

(коэффициенты при слагаемых ψ опущены). Возникают три трехцентровые орбитали мостика: связывающая, в основном локализованная у донора В; несвязывающая, принадлежащая главным образом группе А—Н, и разрыхляющая. Два электрона заполняют связывающую, два — несвязывающую орбитали, разрыхляющая — свободна. Избыток связывающих электронов делает водородный мостик устойчивой системой (рис. 112). При расчете свойств водородной связи нельзя ограничиться подобной схемой, учитывающей только три атома мостика. Современные расчеты, выполненные с учетом всех атомов комплекса неэмпирическим методом (ab initio) для простейших молекул, позволяют

* В литературе имеется указание на образование «литиевой связи», аналогичной водородной.

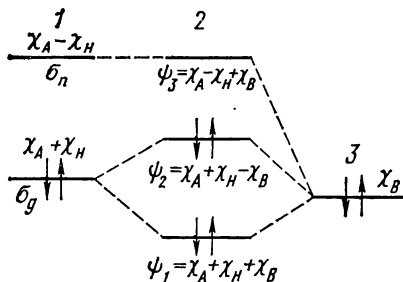


Рис. 112. Молекулярные орбитали акцептора А—Н (1), неподеленной пары атома В донора (2) и водородного мостика А—Н...В(3)

лучше понять характер Н-связи [к-32]. Точные квантовомеханические расчеты показали, что в комплексах с водородной связью уровни МО, локализованные в основном на доноре электронов, всегда понижаются, а уровни МО, локализованные на акцепторе, повышаются по сравнению с уровнями свободных молекул. Это отличает водородную связь от обычной химической связи, где понижаются уровни МО обоих участников, как, например, в координационных соединениях.

С 1968 г. точные квантовомеханические расчеты выполнены для комплексов $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$ при $n=2-6$, $(\text{HF}_2)^-$ и некоторых других. По их результатам построена, например, контурная карта разности электронной плотности комплекса $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ [33] (рис. 113). Хорошо заметно, что в комплексе $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ изменения электронной плотности происходят

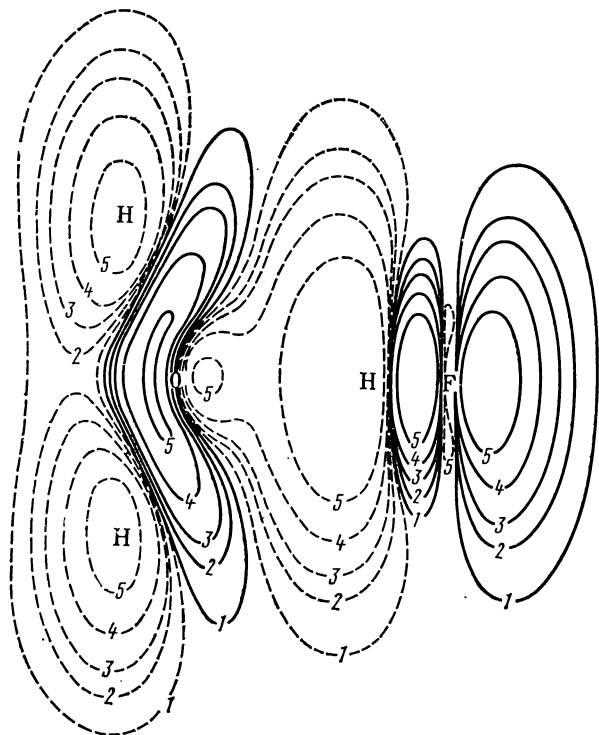
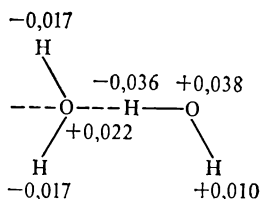


Рис. 113. Контурная карта разности электронной плотности в комплексе $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HF}$ (— — — отрицательное значение $\Delta\rho$)

во всех атомах. Уменьшается заряд не только на атоме Н водородной связи, но и на Н-атомах молекулы донора (H₂O). Увеличивается электронный заряд на атоме кислорода, но и на атоме фтора он несколько возрастает. Таким образом, все электроны в комплексе изменили свое распределение при образовании водородной связи. К этому же выводу придем, рассматривая изменение зарядов q на атомах по Малликену для димера H₂O*:



Неэмпирические расчеты приводят к энергиям водородной связи и расстоянию R между атомами А и В, находящимся в хорошем согласии с опытом (табл. 33). Хотя разделение полной энергии связи на отдель-

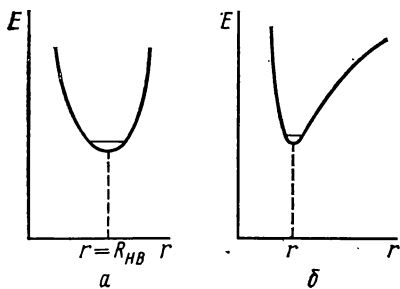
Т а б л и ц а 33. Характеристики водородной связи, экспериментальные и рассчитанные неэмпирическим методом (ab initio)

Комплексы с водородной связью	Понижение энергии при образовании Н-связи на одну связь, кДж/моль		$R(A...B) \cdot 10^10, \text{ м}$	
	неэмпирический расчет	опыт	неэмпирический расчет	опыт
Слабая связь				
H ₃ N...HNNH ₂	—	15,5—18,4	—	3,1
H ₂ O...HOH	22	20—25	3,01	2,74—2,77
HF...HF	19	28	2,88	2,49
(HCOOH) ₂	—	30	—	2,73
(CH ₃ OH) ₂	—	17—28	—	—
Сильная связь				
(F...H...F) ⁻	218	168—251 (243 ± 21)	2,28	2,62
(H ₂ O...H...OH) ⁺	—	134	—	2,45
(HO...H...OH) ⁺	—	146	—	—
(H ₅ O ₂) ⁺	154	134	2,38	2,45

ные вклады всегда условно, оно полезно для понимания особенностей связи. Энергия водородной связи включает три слагаемых: энергию кулоновского взаимодействия, энергию поляризации и переноса заряда, энергию отталкивания. На больших расстояниях преобладает кулоновская энергия притяжения, при уменьшении расстояния появляются поляризация и вслед за ней перенос заряда, способствующий притяжению, и, наконец, отталкивание. Баланс притяжения и отталкивания определяет расстояние $R(A...B)$ в мостике. Основной вклад в понижение энергии

* Об относительной условности понятий зарядов на атомах см. § 45.

дает электростатическое взаимодействие. Составляющие энергии водородной связи (кДж/моль) димера (H_2O) в расчете по методу МО ЛКАО ССП [к-32] приведены ниже:

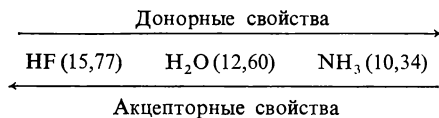


Электростатическая	30,54
Отталкивательная	—18,83
Поляризационная	2,93
Перенос заряда	5,02
Общая	19,66

Рис. 114. Потенциальные кривые для протона в водородном мостике А—Н...В: а — сильная связь; б — слабая связь

В соответствии с расчетными и опытными данными различают слабые и сильные водородные связи. В слабых связях $R(\text{A} \dots \text{B})$ колеблется от $2,7$ до $3 \cdot 10^{-10}$ м, энергия связи — от 8 до 21—29 кДж/моль. Такие связи образуются в димерах $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{HF})_2$ и др. При слабой связи изменения в геометрии обеих молекул пренебрежимо малы. Сильные связи характеризуют более короткие расстояния R_{AB} ($2,3$ — $2,6 \cdot 10^{-10}$ м) и высокие значения энергии связи, близкие к энергиям связи в двухатомных молекулах (120—250 кДж). Такая связь реализуется в ионе $(\text{FHF})^-$, в ионах H_3O_2^- и H_5O_2^+ . Если в слабой Н-связи расстояние $r < R_{\text{HB}}$, то в сильной связи оба расстояния сравнимы, в ионе $(\text{FHF})^-$ они одинаковы и равны $1,13 \cdot 10^{-10}$ м. Соответственно этому кривые потенциальной энергии для протона в водородном мостике А—Н...В имеют вид несимметричной и симметричной ямы (рис. 114). В дальнейшем речь будет идти о слабой Н-связи, к которой отнесем и промежуточную, с энергией ~ 40 кДж/моль. Прочность водородной связи тем больше, чем выше акцепторные свойства молекулы $\text{R}_1\text{АН}$ и донорные свойства молекулы BR_2 . Донорная способность тем выше, чем меньше потенциал ионизации молекулы, т. е. чем легче поляризуется ее электронная оболочка, акцепторные свойства тем выше, чем выше ее потенциал ионизации, т. е. чем сильнее удерживаются электроны в оболочке.

Для трех наиболее изученных в этом отношении молекул наблюдается последовательность (ПИ выражены в электрон-вольтах):



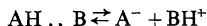
В комплексах* $\text{FH} \ominus \text{NH}_3$ (I), где HF — акцептор, а NH_3 — донор, образуется довольно прочная Н-связь, $E_{(\text{H} \dots \text{N})} = 54,73$ кДж/моль. Напро-

* Заштрихованный контур — схематическое изображение МО неподеленной пары электронов.

тив, в комплексе $\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \cdots \text{F} - \text{H} \end{array}$ (II), где донором служит HF_2 , а акцепто-

ром NH_3 , обе молекулы как бы «не в своей роли» и $E_{(\text{H} \cdots \text{F})} = 6,3$ кДж/моль! Это очень хорошая иллюстрация того, что в водородной связи есть не одно только электростатическое взаимодействие. В комплексе (I) все благоприятствует переносу электрона, делокализации, и связь сильно упрочняется, в комплексе (II) условия для переноса заряда не благоприятны, и связь сводится почти целиком к ориентационному ван-дер-ваальсову взаимодействию.

В растворах кислот устанавливается равновесие между водородно-связанным комплексом кислота — растворитель и ионной парой



т. е. протон мигрирует между двумя положениями. Часто ионная форма оказывается наиболее устойчивой. Также и аномально высокая подвижность протона H^+ и иона OH^- в растворах кислот и щелочей объясняется существованием водородных связей в молекулах воды. По-видимому, в электрическом поле протон переносится через водородный мостик $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ от одной молекулы к другой и т. д., что происходит значительно быстрее движения других ионов, испытывающих стоксово сопротивление жидкостей. Образование водородной связи между молекулами существенно влияет на различные физические и химические свойства тел.

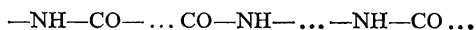
Теплоты плавления, испарения и температуры кипения. На разрушение водородных связей при плавлении и испарении требуется энергия порядка 40 кДж/моль, в то время как на разрушение ван-дер-ваальсовых связей — энергия $\sim 1-5$ кДж/моль. Поэтому жидкости, в которых имеются водородные связи между молекулами (ассоциированные жидкости), обладают сравнительно высокими теплотами испарения и плавления (см. табл. 28), для них не выполняется правило Трутона, т. е. изменение энтропии при испарении $\Delta S = \lambda / T_{\text{н.к.}}$ выше, чем $88-92$ Дж/(моль·К). Для воды $\Delta S = 109$ Дж/(моль·К), для метанола $\Delta S = 105$ Дж/(моль·К). По той же причине температуры кипения у ассоциированных жидкостей выше, чем у неассоциированных. Сравним, например, два изомера — этанол, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$), $\Delta H_{\text{исп}} = 42,63$ кДж/моль и диметилвый эфир CH_3OCH_3 ($T_{\text{кип}} = -24^\circ\text{C}$), $\Delta H_{\text{исп}} = 18,6$ кДж/моль.

Межмолекулярные водородные связи в воде объясняют аномалию в температурах кипения гидридов элементов 6-й группы (H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te). От H_2Te к H_2S температура кипения понижается и только у H_2O она резко повышена благодаря ассоциации ее молекул через H -связи. Аналогичную аномалию проявляет NH_3 в пятой и HF в седьмой группе. Метан такой аномалии не проявляет. Водородная связь образуется, как правило, у гидридов сильно электроотрицательных элементов фтора, кислорода и азота. Углевородороды ряда метана $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ не способны к участию в H -связях, но когда в производных этого ряда

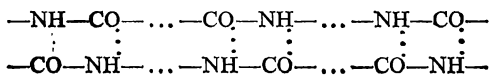
водород связан с сильно электроотрицательным радикалом, как, например, с радикалом CCl_3 в хлороформе CHCl_3 , образование Н-связей становится возможным.

Ассоциация молекул и структура жидкостей. Молекулы таких жидкостей, как HF , вода и спирты, могут при образовании водородных связей выступать как акцепторы и доноры электронного заряда одновременно. В результате этого образуются димеры $(\text{HF})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ и т. д. Однако ассоциация на этом не останавливается, образуются тримеры, тетрамеры и т. д., пока тепловое движение не разрушает образовавшегося кольца или цепочки молекул. Энергия на одну водородную связь в таких цепочках возрастает с числом молекул: в димере воды 26,4, в тримере 28,4 кДж/моль. Для фтористого водорода в цепочках $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$, $(\text{HF})_4$ и $(\text{HF})_5$ и в кольце $(\text{HF})_6$ на одну водородную связь приходится 28,9; 32,5; 34,6; 36,9 и 39,5 кДж/моль соответственно [к-32]. Когда тепловое движение понижено (в кристалле), через водородные связи создается кристаллическая структура. Известная аномалия плотности воды и льда обусловлена водородными связями: в кристаллах льда каждая молекула воды связана с четырьмя соседями водородными связями: через две неподеленные пары атома кислорода молекула образует две донорные Н-связи и через два атома Н — две акцепторные. Эти четыре связи направлены к вершинам тетраэдра. Образующаяся гексагональная решетка льда благодаря этому не плотная, а рыхлая, в ней большой объем пустот. При плавлении порядок, существующий в кристалле (дальний порядок), нарушается, часть молекул заполняет пустоты и плотность жидкости оказывается выше плотности кристалла. Но в жидкости частично сохраняется льдообразная структура вокруг каждой молекулы (ближний порядок). Эта структура воды определяет многие свойства воды и растворов. Структурированы и спирты, но по-иному, так как молекула спирта образует одну донорную и одну акцепторную связь. Эта структура разрушается тепловым движением значительно легче. Возможно структурирование и смешанных растворителей, как водно-спиртовые смеси и др. Оказывая особое влияние на структуру воды, водородные связи налагают отпечаток на всю термодинамику водных растворов, делая воду уникальным по свойствам растворителем.

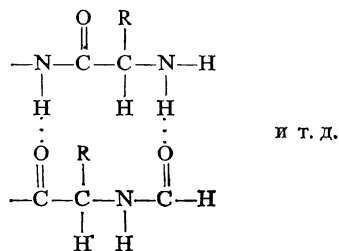
Водородные связи обеспечивают прочность и эластичность волокон полимеров, имеющих в своем составе С—О- и NH-группы, таких, как, например, синтетические полиамиды (наилон и др.). Молекула полиамида обычно имеет строение



Возникающие между молекулами водородные связи

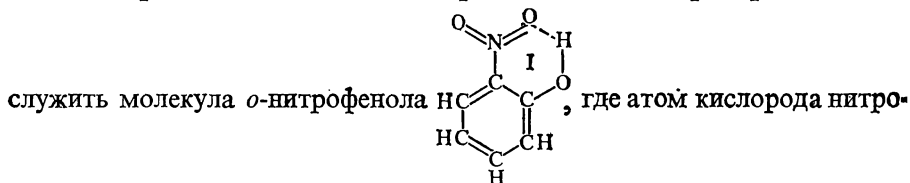


создают структуру волокна. Аналогично водородные связи образуют структуру и твердых синтетических полипептидов



Хотя одна водородная связь понижает энергию системы на несколько кДж/моль, коллективное действие огромного числа водородных связей между молекулами полиамидов, полипептидов и других синтетических полимеров обуславливает прочность волокон и другие ценные свойства. Волокнистые белки живых тканей также обязаны своей структурой водородным связям между молекулами полипептидов. Водородные связи между молекулами органических веществ, содержащих ОН-, NH- и СО-группы, играют большую роль в жизни растений и животных. Небольшая энергия Н-связей приводит к тому, что в живом организме они легко возникают и разрушаются, давая начало образованию множества биологически активных компонентов важных биохимических процессов.

Внутримолекулярная водородная связь. Наряду с межмолекулярной Н-связью распространена и внутримолекулярная водородная связь. Образование такой связи возможно при одновременном наличии в молекуле акцепторной группы А—Н и донорной группы, содержащей атом В, причем расстояние между атомами Н и В не должно превышать обычного расстояния Н...В в водородных связях. Примером может



группы соединен с атомом водорода гидроксила через водородную связь. Устойчивости такой связи благоприятствует образование шестичленного цикла (I), в котором нет излишнего напряжения связей, так как сохраняются почти неизменными валентные углы СНО и СОН. Для *n*- и *m*-нитрофенолов образование внутримолекулярной Н-связи исключено из-за большого в них отдаления атома Н гидроксила от кислородного атома нитрогруппы. Так как при образовании внутримолекулярной Н-связи мономерные молекулы большей частью теряют способность образовывать Н-связи с себе подобными молекулами, свойства образуемых ими веществ отличаются от свойств их изомеров, они плавятся и кипят при более низких температурах и имеют более

низкие теплоты испарения, хуже растворимы в воде и спиртах. Так, температура плавления *o*-нитрофенола 45°C, а *n*-нитрофенола 114°C, температура кипения 215 и 279°C, растворимости в воде 0,21 и 1,6 г на 100 мл соответственно. Различны у них и химические свойства. В полимерах, например полипептидах, образование внутримолекулярных Н-связей приводит к известной спиральной структуре полипептидной цепи. Подобные спиральные структуры образует и дезоксирибонуклеиновая кислота — хранитель кода наследственности.

Из рассмотренного видна важная роль водородной связи в химических процессах в неживой и живой природе. Водородная связь проявляется во многих свойствах молекул, в том числе спектральных, поэтому для ее исследования сейчас широко применяют методы ИК-спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и др.

ЛИТЕРАТУРА

- к-1. **Веселов М. Г.** Элементарная квантовая теория атомов и молекул. М., 1962.
- к-2. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В. Н. Кондратьева. М., 1974.
- к-3. **Moore C. E.** Atomic Energy Levels. Circular 467 National Bureau of Standards, 1952, v. 1, 2; 1958, v. 3.
- к-4. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / Под ред. К. С. Краснова. Л., 1979.
- к-5. **Татевский В. М.** Классическая теория строения и квантовая механика. М.—Л., 1973.
- к-6. **Эткинс П., Саймонс М.** Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., 1970.
- к-7. **Бейкер А., Бетгеридж Д.** Фотоэлектронная спектроскопия. М., 1974.
- к-8. **Яцимирский К. Б.** Термохимия комплексных соединений. М.—Л., 1951.
- к-9. **Илиел Э.** Основы стереохимии. М., 1971.
- к-10. **Уитли П.** Определение молекулярной структуры. М., 1970.
- к-11. **Волькенштейн М. В.** Строение и физические свойства молекул. М.—Л., 1955.
- к-12. **Джаффе Г., Орчин М.** Симметрия в химии. М., 1967.
- к-13. **Хохштрассер Р.** Молекулярные аспекты симметрии. М., 1968.
- к-14. **Герцберг Г.** Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.
- к-15. **Мортимер К.** Теплоты реакций и прочность связей. М., 1964.
- к-16. **Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П.** Донорно-акцепторная связь. М.—Л., 1973.
- к-17. **Сыркин Я. К.** Периодическая система и проблемы валентности. М., 1971.
- к-18. **Дьюар М.** Сверхсопряжение. М., 1965.
- к-19. **Гиллеси Р.** Геометрия молекул. М., 1975.
- к-20. **Пентин Ю. А.** Вращательная изомерия молекул. М., 1969.
- к-21. **Дьюар М.** Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1972.
- к-22. **Даткина М. Е., Розенберг Е. Л.** Итоги науки и техники. — Серия «Строение молекул и химическая связь», М., 1974, т. II.
- к-23. **Стрейтвизер Э.** Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. М., 1965.
- к-24. **Оргел Л.** Введение в химию переходных металлов. М., 1964.
- к-25. **Басоло Ф., Пирсон Р.** Механизмы неорганических реакций. М., 1971.
- к-26. **Берсукер И. Б.** Строение и свойства координационных соединений. Л., 1976.
- к-27. **Бальхаузен К.** Введение в теорию поля лигандов. М., 1964.
- к-28. **Грей Г.** Электроны и химическая связь. М., 1967.
- к-29. **Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
- к-30. **Vöitcher C.** Theory of electric polarization. Amsterdam, 1952.
- к-31. **Соколов Н. Д.** Сб. статей «Водородная связь». М.—Л., 1964.
- к-32. Водородная связь: Сборник статей / Под ред. Н. Д. Соколова. М., 1981.
- к-33. **Орчин М., Джаффе Г. Д.** Разрыхляющие орбитали. М., 1969.

- к-34. Вудворт Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М., 1971.
- к-35. Шпольский Э. В. Атомная физика. М., 1974, т. I, II.
- к-36. Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., 1976.
- к-37. Рамбиди Н. Г., Степанов Н. Ф., Деметьев А. И. Квантовомеханические расчеты двухатомных молекул. — Серия «Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь». М., 1979, т. 7.
- к-38. Степанов Н. Ф., Деметьев А. И. Непэмпирические расчеты малых молекул. — Сб. «Методы квантовой химии». Черногоровка, 1979.
- к-39. Нефедов В. И. Валентные электронные уровни химических соединений. — Серия «Строение молекул и химическая связь». М., 1975, т. 3.
- к-40. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1977.
- к-41. Электронная спектроскопия / Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. М., 1971.
- к-42. Каралетьяни М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., 1965.
- к-43. Вилков Л. В., Матрюков В. С., Садова Н. И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л., 1978.
- к-44. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М., 1977.
- к-45. Теоретическая органическая химия. М., 1963.
- к-46. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для малых молекул и твердых тел. М., 1978.
- к-47. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М., 1979.
- к-48. Клименко Н. М. Квантовомеханические расчеты комплексных соединений переходных металлов. М., 1978.
- к-49. Чаркин О. П. Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов. М., 1980.
- к-50. Харгиттан М., Харгиттан И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе: М., 1978.
- к-51. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М., 1980.
- к-52. Эткинс П. Кванты. М., 1977.

Периодическая литература

- Gahold G. J. — Am. J. Phys., 1972, **40**, 988.
- Waber I. T., Gromer D. T. — J. Chem. Phys., 1965, **42**, 4116.
- Clementi E., Raimondi D. L. — J. Chem. Phys., 1963, **38**, 2863.
- Colpa I. P., Brown R. E. — Mol. Phys., 1973, **26**, 1453.
- Малликен Р. С. Нобелевская лекция. — Усп. физ. наук, 1968, **94**, 585.
- Клементи Э. — Ж. структурн. химии, 1969, **10**, 354.
- Соколов Н. Д. — Теор. и эксперимен. химия, 1967, **3**, 715.
- Politzer P., Mulliken R. S. — J. Chem. Phys., 1971, **55**, 5135.
- Сыркин Я. К. — Усп. хим., 1962, **31**, 397.
- Спиридонов В. П., Татевский В. М. — ЖФХ, 1963, **37**, 1224; 1538.
- Бацапов С. С. — ЖФХ, 1963, **37**, 1418.
- Pearson R. G. — Acc. Chem. Res, 1971, **4**, 152; Chem. and Eng., Sept., 1970, 28.
- Sullivan J. H. — J. Chem. Phys., 1967, **46**, 73; Erratum, 1967, **47**, 1566.
- Conroy H., Malli G. — J. Chem. Phys., 1969, **50**, 5049.
- Lui B. Int. — J. Quant. Chem., 1971, N 5, 123.
- Clark R. G., Stewart E. T. Quot. Revs. — Chem. Soc. London, 1970, **24**, 95.
- Nesbet R. K. — J. Chem. Phys., 1964, **40**, 3619.
- Wahl A. C. — Science, 1966, **151**, 961.
- Bader R. F. W., Henneker W. H. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, 3063.
- Bader R. F. W., Henneker W. H., Cade P. E. — J. Chem. Phys., 1967, **46**, 3341.
- Pauling L. Proc. Roy. Soc., 1927, **A114**, 181.
- Краснов К. С., Безумова М. А. — Тр. ИХТИ, 1969, **11**, 11.
- Thessman J., Kahn A., Schockley W. Phys. Rev., 1953, **92**, 890.
- Cohen H. D., Roothaan C. C. J. — J. Chem. Phys., 1965, **43**, S34; Cohen H. D. *ibid*, 1965, **43**, 3558; 1966, **45**, 10.
- Пшежецкий С. Я. — ЖФХ, 1938, **11**, 713.

26. Rittner E. J. — Chem. Phys., 1951, **19**, 1030.
27. Hargittai I., Baranyi A. — Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1977, **93**, 279.
28. Coulson C. A., Deb B. M. — Int. J. Quantum. Chem., 1971, **5**, 411.
29. Stenkamp L. Z., Davidson E. R. — Theor. Chim. Acta, 1973, **30**, 283.
30. Jorgensen C. K. — Chimia, 1971, **25**, 109; — Chem. Phys. Letters, 1974, **27**, 305.
31. London F. — Trans. Faraday Soc., 1930, **33**, 222.
32. Соколов Н. Д. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1972, **17**, 299.
33. Kollman P. A., Allen L. C. — J. Chem. Phys., 1970, **52**, 5085.
34. Lipscomb W. N. — Accounts Chem. Research, 1973, **6**, 257; Science, 1977, **196**, 1047.
35. Спиридонов В. П., Ищенко А. А., Засорин Е. З. — Усп. хим., 1978, **47**, 101.
36. Huo N. M. — J. Chem. Phys., 1965, **43**, 624.
37. Berkowitz J. — J. Chem. Phys., 1958, **29**, 1386; J. chim. phys. et. phys.-chim. biol., 1980, **77**, N 7/8, 631.
38. Chatt J. — Pure and Appl. Chem., 1970, **24**, 425.
39. Chen E. C. M., Wentworth W. E. — J. Chem. Educ., 1975, **52**, N 8, 486.
40. Lichtenberger D. L., Fenske R. F. — J. Chem. Phys., 1976, **64**, N 11, 4247.
41. Walsch A. D. — J. Chem. Soc., 1953, 2260; 2266; 2290.
42. Martin W. C., Hagan S., Reader J., Sugar J. — J. Phys. and Chem. Ref. Data, 1974, **3**, N 3, 771.
43. Fukui K. et al. — J. Chem. Phys., 1952, **20**, 722.
44. Reed J. L. — J. Phys. Chem., 1981, **85**, N 2, 148.
45. Klemperer W. — J. Mol. Struct., 1980, **59**, 161.
46. Clementi E. et al. — J. Chem. Phys., 1970, **53**, 764; 1973, **58**, 2460.
47. Clementi E. — Bull. Soc. Chim. Belg., 1976, **85**, N 11, 969.
48. Clementi E., Barsotti R. — Chem. Phys. Lett., 1978, **59**, N 1, 21.

ПРИЛОЖЕНИЕ*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

При исследовании структуры молекул в газовой фазе наибольшее применение получил метод газовой электронографии. Этот метод основан на изучении картины рассеяния быстрых электронов струей пара вещества.

Схема прибора для проведения электронографического эксперимента представлена на рис. 1. Во внутренней части прибора создается вакуум $\sim 10^{-3}$ Па. Между катодом 1 и анодом 2 прикладывается стабилизированное напряжение $\sim 40-80$ кВ. Электроны, эмиттируемые катодом, ускоряются электрическим полем до скорости $0,5 c$ (длина волны де Бройля $\sim 0,005$ нм). Из потока электронов, пролетевших через отверстие в аноде, с помощью диафрагмы 3 и конденсорной электромагнитной линзы 4 формируется тонкий пучок, который направляется на струю пара исследуемого вещества 5. Давление пара вещества в месте пересечения струи с пучком электронов должно составлять ~ 100 Па. Это давление поддерживается с помощью испарителя 6, в котором ампула с веществом подогревается до заданной температуры. Легколетучие вещества вводятся в прибор непосредственно из баллона с помощью отводной трубки. Ловушка 7 служит для вымораживания пара для поддержания вакуума и чистоты в приборе. Дифракционную картину наблюдают на люминесцентном экране 8 через защитное стекло 9. Регистрацию ее производят с помощью фотопластинки, подаваемой из фотомагазина 10.

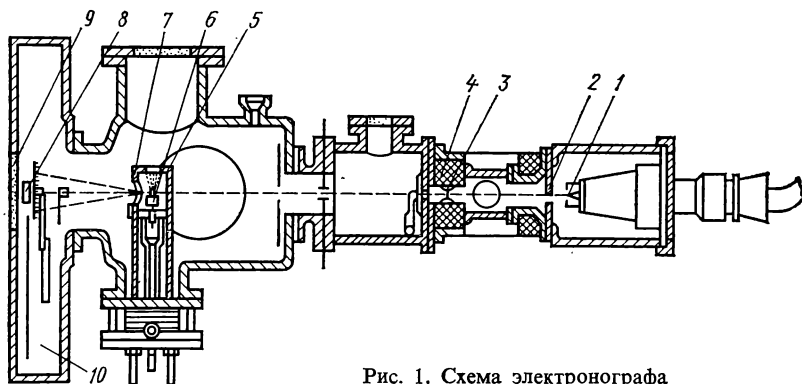


Рис. 1. Схема электронографа

Электронограмма паров исследуемого вещества представляет собой фотопластинку с системой диффузных концентрических колец различной плотности почернения. Заключительной стадией эксперимента является фотометрирование — измерение светопропускания электронограммы по радиусу дифракционной картины. Результаты фотометрических измерений позволяют рассчитать интенсивность рассеяния электронов I в зависимости от координаты $s = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, где λ — длина волны электронов; θ — угол рассеяния.

Интерпретация дифракционной картины. Для нахождения вероятности рассеяния электронов в поле рассеивающего объекта в заданном направлении решается уравнение Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ для системы «налетающий электрон + рассеивающая молекула», где оператор Гамильтона имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + \hat{H}_a + V, \quad (1)$$

т. е. равен сумме операторов: кинетической энергии налетающего электрона, рассеивающей молекулы в исходном состоянии и энергии взаимодействия между ними. Квадрат

* Приложение написано канд. хим. наук Г. В. Гиричевым.

волновой функции, удовлетворяющей уравнению (1), пропорционален интенсивности рассеяния в заданном направлении s :

$$I(s) \approx \psi \psi^* \approx \sum_i^N \sum_j^N f_i(s) f_j(s) \frac{\sin s^0 r_{ij}}{sr_{ij}}, \quad (2)$$

где $f(s)$ — амплитуда рассеяния; r_{ij} — расстояние между ядрами i и j . Таким образом, угловое распределение интенсивности рассеянных электронов связано с геометрическими параметрами молекулы r_{ij} .

Если в уравнении (2) провести суммирование по всем N атомам, входящим в молекулу, а также учесть некогерентное рассеяние, то при $i=j$ (т. е. $r_{ij}=0$) получается часть полной интенсивности рассеяния $I_{\text{ат}}(s)$, не зависящая от геометрических параметров молекулы:

$$I_{\text{ат}}(s) = \text{const} \sum_{k=1}^N [|f_k(s)|^2 + S_k(s)], \quad (3)$$

где $f_k(s) = |f_k(s)| \exp(i\eta_k)$ — фактор когерентного рассеяния электронов, зависящий главным образом от заряда ядра; $S_k(s)$ — фактор некогерентного рассеяния. Поскольку $I_{\text{ат}}(s)$ не зависит от геометрии молекулы и определяется в основном зарядами ядер атомов и их количеством, она условно называется атомным рассеянием.

Если учесть колебания молекулы и провести суммирование в уравнении (2) при $i \neq j$, то получится $I_{\text{м}}(s)$ — часть интенсивности, зависящая не только от характеристик и числа атомов, входящих в молекулу, но и от структурных параметров: расстояния r_{ij} и средней амплитуды колебаний пары ij -ядер l_{ij} :

$$I_{\text{м}}(s) = \text{const} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)] \cdot \exp \left[-\frac{l_{ij}^2}{2} s^2 \right] \frac{\sin s^0 r_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (4)$$

Эту часть полной интенсивности $I_{\text{м}}(s)$ условно называют молекулярным рассеянием. Таким образом, полную интенсивность рассеяния можно представить как сумму двух величин:

$$I(s) = I_{\text{ат}}(s) + I_{\text{м}}(s). \quad (5)$$

Для нахождения структурных параметров молекулы достаточно из полной интенсивности, зарегистрированной в эксперименте, выделить и проанализировать составляющую $I_{\text{м}}(s)$. Выполнение подобной операции легко осуществимо вследствие различного характера функций $I_{\text{ат}}(s)$ и $I_{\text{м}}(s)$: атомное рассеяние $I_{\text{ат}}(s)$ — монотонная функция, плавно спадающая с ростом угла рассеяния; молекулярное рассеяние $I_{\text{м}}(s)$ — осциллирующая затухающая функция (рис. 2). Однако на практике оказалось удобнее работать с преобразованной функцией $M_{\text{экс}}(s)$:

$$sM_{\text{экс}}(s) = \frac{I_{\text{м}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)} s = \frac{I_{\text{экс}}(s) - I_{\text{ат}}(s)}{I_{\text{ат}}(s)} s, \quad (6)$$

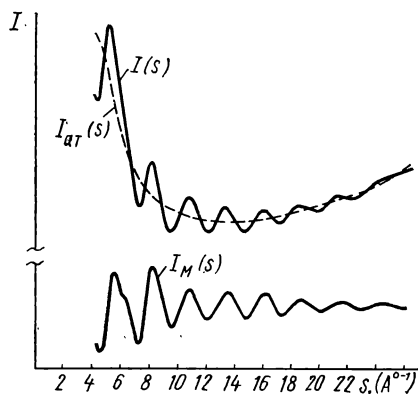


Рис. 2. Кривые интенсивности рассеяния для молекулы HfB_4

которую называют приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния (рис. 3).

Экспериментальный материал может быть представлен в форме, более наглядно отражающей структуру молекулы — в виде кривой радиального распределения $f(r)$ (рис. 4), которая вычисляется по формуле

$$f_{\text{экс}}(r) = \int_{s_{\text{min}}}^{s_{\text{max}}} sM_{\text{экс}}(s) \sin s^0 r ds. \quad (7)$$

Каждому межъядерному расстоянию в молекуле на кривой $f(r)$ соответствует пик, при этом абсцисса пика равна величине данного межъядерного расстояния r_{ij} , а полуширина пика определяется средней амплитудой колебаний l_{ij} . По кривой $f(r)$ величины межъядерных расстояний и, в особенности, средних амплитуд колебаний определяются лишь приближенно. Более точно структурные пара-

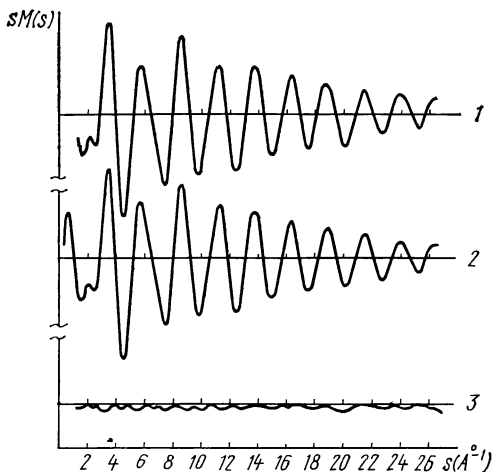


Рис. 3. Кривые приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния для молекулы HfBr_4 :

1 — экспериментальная кривая $sM(s)$; 2 — теоретическая кривая $sM(s)$; 3 — кривая разности $\Delta sM(s) = sM_{\text{эксп}}(s) - sM_{\text{теор}}(s)$

метры могут быть получены сопоставлением экспериментальной и теоретической кривых $sM(s)$. Под теоретической кривой $sM_{\text{теор}}(s)$ понимают функцию, рассчитанную исходя из предполагаемой конфигурации молекулы с межъядерными расстояниями и средними амплитудами колебаний, выбираемыми на основе определенных соображений. Выражение для расчета кривой $sM_{\text{теор}}(s)$ следует из уравнений (3), (4), (6):

$$sM_{\text{теор}}(s) = \frac{\text{const} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)] \exp \left[-\frac{l_{ij}^2}{2} s^2 \right] \frac{\sin s^0 r_{ij}}{r_{ij}}}{\text{const} \sum_{k=1}^N [|f_k(s)|^2 + S_k(s)]} \quad (8)$$

Чтобы наглядно представить, как формируется функция $sM(s)$, воспользуемся вместо уравнения (8) его приближенной формой

$$sM(s) = \text{const} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Z_i Z_j \exp \left[-\frac{l_{ij}^2}{2} s^2 \right] \frac{\sin s^0 r_{ij}}{r_{ij}} \quad (9)$$

По уравнению (9) видно, что каждое межъядерное расстояние r_{ij} дает вклад в кривую $sM(s)$ в виде затухающей синусоиды, причем частота синусоиды зависит от данного межъядерного расстояния, а степень затухания синусоиды определяется значением средней амплитуды колебаний l_{ij} . Вклад данного межъядерного расстояния r_{ij} в кривую $sM(s)$ пропорционален количеству таких межъядерных расстояний в молекуле, произведению зарядов ядер ($Z_i Z_j$) и обратно пропорционален r_{ij} .

При окончательном уточнении структурных параметров молекулы производится варьирование величин

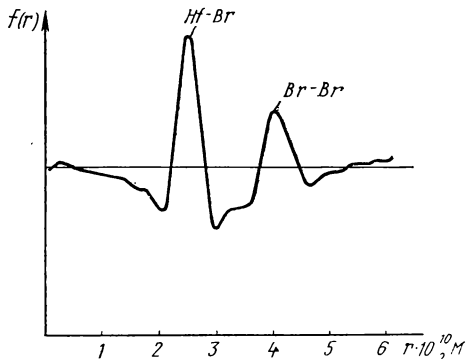


Рис. 4. Кривая радиального распределения $f(r)$

r_{ij} и l_{ij} до тех пор, пока не будет наилучшего согласия теоретической кривой $sM(s)$, рассчитываемой по уравнению (8), с экспериментальной.

В качестве примера рассмотрим исследование молекулы HfBr_4 . Поскольку на кривой радиального распределения проявляется всего два пика, можно предположить, что эта молекула является тетраэдром: первый пик соответствует более короткому расстоянию $r(\text{Hf}-\text{Br}) = (2,46 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$ м, второй пик — расстоянию $r(\text{Br}-\text{Br}) = (4,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-10}$ м.

Отношение $\frac{r(\text{Br}-\text{Br})}{r(\text{Hf}-\text{Br})} = 1,626$ несколько отличается от аналогичного отношения в жесткой тетраэдрической молекуле (1,633) не только за счет экспериментальной погрешности, но также и вследствие так называемого «эффекта сокращения» межъядерного расстояния $r(\text{Br}-\text{Br})$, возникающего из-за молекулярных колебаний.

Применив методику уточнения структурных параметров посредством сравнения экспериментальной и теоретической кривых $sM(s)$, можно существенно увеличить точность определения параметров: $r_g(\text{Hf}-\text{Br}) = (2,450 \pm 0,004) \cdot 10^{-10}$ м, $r_g(\text{Br}-\text{Br}) = (3,981 \pm 0,010) \times 10^{-10}$ м, $l_g(\text{Hf}-\text{Br}) = (0,054 \pm 0,003) \cdot 10^{-10}$ м, $l_g(\text{Br}-\text{Br}) = (0,177 \pm 0,010) \cdot 10^{-10}$ м. Символ «g» введен для того, чтобы подчеркнуть отличие найденных параметров от равновесных.

При электронографическом эксперименте, особенно высокотемпературном, заселены многие вращательные и колебательные уровни молекул пара, поэтому определяемые молекулярные параметры усреднены по всем заселенным состояниям. Как правило, различие между эффективными величинами r_g и равновесными r_e составляет не более $(0,01 - 0,02) \cdot 10^{-10}$ м; что лишь немного превышает погрешности электронографического эксперимента.

Для многих молекул однозначно определить структуру по кривой $f(r)$ не представляется возможным. Например, если в молекуле имеется несколько близких по величине межъядерных расстояний, которые на кривой $f(r)$ проявляются в виде одного широкого пика сложной формы, или когда в молекуле наряду с тяжелыми атомами присутствуют легкие (водород), которые вследствие малого заряда ядра и, соответственно, малого числа электронов обладают небольшой рассеивающей способностью. Тогда обычно рассматривается несколько моделей структур, при этом в качестве структуры исследуемой молекулы принимается та модель, для которой наблюдается лучшее согласование экспериментальной и теоретической кривых $sM(s)$. Часто структурную задачу удается решить лишь при анализе электронографических данных совместно с данными других методов (ИК- и КР-спектроскопии, микроволновой спектроскопии).

Кроме структурной, метод газовой электронографии может давать и другую ценную информацию. Так, например, средние амплитуды колебаний, получаемые в электронографическом эксперименте, могут быть использованы для нахождения характеристик силового поля и частот колебаний молекул. В простейшем случае двухатомных молекул существует связь между средней амплитудой l_{ij} и частотой колебания ω :

$$l_{ij}^2 = \frac{\hbar}{8\pi^2 m c \omega} \operatorname{cth} \frac{\hbar c \omega}{2kT}, \quad (10)$$

где m — приведенная масса. Используя соотношение (10) по экспериментально найденной среднеквадратичной амплитуде, можно непосредственно вычислить частоту колебания ω и по формуле $k_e = 4\pi^2 m c^2 \omega^2$ — силовую постоянную.

Таблица 1. Распределение электронов в атомах, атомные термы и первые потенциалы ионизации

Элемент	K			L			M			N		Основное состояние	ПИ, эВ
	1,0 1s	2,0 2s	2,1 2p	3,0 3s	3,1 3p	3,2 3d	4,0 4s	4,1 4p					
1 H	1	—	—	—	—	—	—	—			$2F_{1/2}$	13,599	
2 He	2	—	—	—	—	—	—	—			$1S_0$	24,586	
3 Li	2	1	—	—	—	—	—	—			$2S_{1/2}$	5,392	
4 Be	2	2	—	—	—	—	—	—			$1S_0$	9,323	
5 B	2	2	1	—	—	—	—	—			$2P_{1/2}$	8,298	
6 C	2	2	2	—	—	—	—	—			$3P_0$	11,260	
7 N	2	2	3	—	—	—	—	—			$4S_{3/2}$	14,534	
8 O	2	2	4	—	—	—	—	—			$3P_2$	13,618	
9 E	2	2	5	—	—	—	—	—			$2P_{3/2}$	17,423	
10 Ne	2	2	6	—	—	—	—	—			$1S_0$	21,565	
11 Na	Конфигурация неона			1	—	—	—	—			$2S_{1/2}$	5,139	
12 Mg				2	—	—	—	—			$1S_0$	7,646	
13 Al				2	1	—	—	—			$2P_{1/2}$	5,986	
14 Si				2	2	—	—	—			$3P_0$	8,152	
15 P				2	3	—	—	—			$4S_{3/2}$	10,487	
16 S				2	4	—	—	—			$3P_2$	10,360	
17 Cl				2	5	—	—	—			$2P_{3/2}$	12,968	
18 Ar				2	6	—	—	—			$1S_0$	15,760	
19 K	Конфигурация аргона					—	1	—			$2S_{1/2}$	4,341	
20 Ca						—	2	—			$1S_0$	6,113	
21 Sc						1	2	—			$2D_{3/2}$	6,562	
22 Ti						2	2	—			$3F_2$	6,82	
23 V						3	2	—			$4F_{3/2}$	6,740	
24 Cr						5	1	—			S_3	6,765	
25 Mn						5	2	—			$S_{5/2}$	7,435	
26 Fe						6	2	—			$5D_4$	7,893	
27 Co						7	2	—			$4F_{9/2}$	7,866	
28 Ni						8	2	—			$3F_1$	7,635	
29 Cu						10	1	—			$2S_{1/2}$	7,728	
30 Zn						10	2	—			$1S_0$	9,394	
31 Ga						10	2	1			$2P_{1/2}$	6,00	
32 Ge						10	2	2			$3P_0$	7,90	
33 As						10	2	3			$4S_{3/2}$	9,81	
34 Se						10	2	4			$3P_2$	9,75	
35 Br						10	2	5			$2P_{3/2}$	11,84	
36 Kr						10	2	6			$1S_0$	14,00	

Элемент	Строение внутренних оболочек	N		O			P	Основное состояние	ПИ, эВ
		4,2 4d	4,3 4f	5,0 5s	5,1 5p	5,2 5d	6,0 6s		
37 Rb	Конфигурация криптона	—	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	4,177
38 Sr		—	—	2	—	—	—	$1S_0$	5,694
39 Y		1	—	2	—	—	—	$2P_{3/2}$	6,22
40 Zr		2	—	2	—	—	—	$3F_2$	6,84
41 Nb		4	—	1	—	—	—	$6D_{3/2}$	6,88
42 Mo		5	—	1	—	—	—	$7S_3$	7,10
43 Tc		5	—	2	—	—	—	$6S_{5/2}$	7,28
44 Ru		7	—	1	—	—	—	$5F_5$	7,366
45 Rh		8	—	1	—	—	—	$4F_{9/2}$	7,46
46 Pd		10	—	—	—	—	—	$1S_0$	8,34
47 Ag		10	—	1	—	—	—	$2S_{1/2}$	7,576
48 Cd		10	—	2	—	—	—	$1S_0$	8,994
49 In		10	—	2	1	—	—	$2P_{1/2}$	5,786
50 Sn		10	—	2	2	—	—	$3P_0$	7,344
51 Sb	10	—	2	3	—	—	$2S_{3/2}$	8,64	
52 Te	10	—	2	4	—	—	$3P_2$	9,01	
53 I	10	—	2	5	—	—	$2P_{3/2}$	10,451	
54 Xe	10	—	2	6	—	—	$1S_0$	12,13	
55 Cs	Оболочки 1s—4d со- держат 46 электронов	—	—	Оболочки	—	1	$2S_{1/2}$	3,894	
56 Ba		—	—	5s—5p	—	2	$1S_0$	5,211	
57 La		—	—	содержат	1	2	$2D_{3/2}$	5,577	
58 Ce		1	—	8 элек- тронов	1	2	$1G_4^0$	5,47	
59 Pr		3	—	—	—	2	$4I_{9/2}$	5,42	
60 Nd		4	—	—	—	2	$5I_4$	5,49	
61 Pm		5	—	—	—	2	$6H_{5/2}$	5,55	
62 Sm		6	—	—	—	2	$7F_0$	5,63	
63 Eu		7	—	—	—	2	$8S_{3/2}^0$	5,67	
64 Gd		7	—	—	1	2	$9D_{3/2}^0$	6,14	
65 Tb		9	—	—	—	2	$6H_{15/2}$	5,85	
66 Dy		10	—	—	—	2	$5I_8$	5,93	
67 Ho		11	—	—	—	2	$4I_{15/2}^0$	6,02	
68 Er		12	—	—	—	2	$3H_6$	6,10	
69 Tu	13	—	—	—	2	$2F_{7/2}^0$	6,1843		
70 Yb	14	—	—	—	2	$1S_0$	6,2539		
71 Lu	14	—	—	—	1	2	$2D_{3/2}$	5,4259	

Элемент	Строение внутренних оболочек	O		P			Q	Основное состояние	ПИ, эВ
		5,2 5d	5,3 5f	6,0 6s	6,1 6p	6,2 6d	7,0 7s		
72 Hf	Оболочка 1s—5p содержит 68 электронов	2	—	2	—	—	—	3F_2	6,65
73 Ta		3	—	2	—	—	—	$^4F_{3/2}$	7,89
74 W		4	—	2	—	—	—	5D_0	7,98
75 Re		5	—	2	—	—	—	$^6S_{3/2}$	7,88
76 Os		6	—	2	—	—	—	5D_4	8,5
77 Ir		7	—	2	—	—	—	$^4F_{9/2}$	9,1
78 Pr		9	—	1	—	—	—	3D_3	8,9
79 Au		10	—	1	—	—	—	$^2S_{1/2}$	9,23
80		10	—	2	—	—	—	1S_0	10,44
81 Tl		10	—	2	1	—	—	$^2P_{1/2}^0$	6,108
82 Pb		10	—	2	2	—	—	3P_0	7,417
83		10	—	2	3	—	—	$^4S_{3/2}^0$	7,287
84 Po		10	—	2	4	—	—	3P_2	8,43
85 At		10	—	2	5	—	—	$^2P_{3/2}$	9,2
86 Rn		10	—	2	6	—	—	1S_0	10,749
87 Er	Оболочки 1s—5d со- держат 78 электронов	—	—	Оболочки	—	1	2	$^2S_{1/2}$	3,98
88 Ra		—	—	6s—6p	—	2	1	1S_0	5,279
89 Ac		—	—	содержат	1	2	2	$^2D_{3/2}$	5,17
90 Th		—	—	8 элек- тронов	2	2	2	3F_2	6,08
91 Pa		2	—	—	1	2	4	$^4K_{11/2}$	5,89
92 U		3	—	—	1	2	5	5L_6	6,05
93 Np		4	—	—	1	2	6	$^6L_{11/6}$	6,19
94 Pu		6	—	—	—	2	7	7F_0	6,06
95 Am		7	—	—	—	2	8	$^8S_{7/2}$	5,99
96 Cm		7	—	—	1	2	9	9D_2	6,02
97 Bk		9	—	—	—	2	6	$^6H_{15/2}^0$	6,23
98 Cf		(10)	—	—	(—)	2	5	5I_8	6,30
99 Es		(11)	—	—	(—)	2	4	$^4I_{15/2}^0$	6,42
100 Fm		(12)	—	—	(—)	2	3	3H_6	6,50
101 Md		(13)	—	—	(—)	2	2	$^2F_{7/2}^0$	6,58
102 No	(14)	—	—	(—)	2	1	1S_0	6,65	
103 Lr	(14)	—	—	(1)	2	2	$^2D_{7/2}$	—	
104 Ku	(14)	—	—	(2)	(2)	3	3F_2	—	

Т а б л и ц а 2. Средство атомов к электрону (эВ)

I	II	III	IV	V	VI	VII	0
H 0,75415							He (-0,22)
Li 0,620±0,007	Be (-2,5)	B 0,24±0,01	C 1,270±0,010	N 0,0±0,2	O 1,465±0,005	F 3,339±0,005	Ne (-0,30)
Na 0,548±0,004	Mg (-2,4)	Al 0,46±0,03	Si 1,24±0,03	P 0,77±0,05	S 2,0772±0,0005	Cl 3,614±0,003	Ar (-0,36)
K 0,5012±0,0004	Ca (-1,62)	Ga (0,37)	Ge 1,20±0,10	As 0,80±0,05	Se 2,0201±0,0003	Br 3,363±0,003	Kr (-0,40)
Rb 0,4859±0,0015	Sr (-1,74)	In 0,35±0,15	Sn 1,25±0,10	Sb 1,05±0,05	Te 1,9708±0,0003	I 3,061±0,003	Xe (-0,42)
Cs 0,472±0,003	Ba (-0,54)	Tl 0,5±0,1	Pb 1,05±0,09	Bi 1,05±0,15	Po (1,8)	At (2,8±0,2)	Rn (-0,42)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Cu 1,276±0,010	Zn (0,09)	Sc (-0,73)	Ti (0,39±0,2)	V (0,65)	Cr 0,66±0,05	Mn (-0,97)	Fe (0,58±0,2)	Co (0,94±0,15)	Ni 1,15±0,10
Ag 1,303±0,007	Cd (-0,27)	Y (-0,4)	Zr (0,45)	Nb (1,13)	Mo 1,0±0,2	Tc (1,00)	Ru (1,51)	Rh (1,68)	Pd (1,02)
Au 2,3086±0,0007	Hg (-0,19)	La (0,55)	Hf (-0,63)	Ta (0,15)	W 0,5±0,3	Re 0,15±0,15	Os (1,44)	Ir (1,97)	Pt 2,128±0,002

Главные группы по сводке E. C. M. Chen, W. E. Wentworth J. Chem. Educ. 1975, 52, 8, 486. Побочные группы в основном по [к-2]. Величины, полученные полумпирическими методами квантовомеханических расчетов, стоят в скобках. СЭ для H получено точным квантовомеханическим расчетом. Остальные данные — экспериментальные (фотоотрыв, поверхностная ионизация, электронный удар).

Таблица 3. Молекулярные параметры двухатомных молекул некоторых элементов, гидридов и оксидов

Молекула	Терм	Электронная энергия, T_e , см ⁻¹	ω_e , см ⁻¹	$r_e \cdot 10^{10}$, м	ПИ, эВ	СЭ, эВ	D_0 , эВ
H ₂	X ¹ Σ _g ⁺	0	4401,21	0,74142	15,4261 ± 0,0001	—3,58	4,48
	B ¹ Σ _u ⁺	90203,55	1357,39	1,29253			
	C ¹ Π _u ⁺	99081,72	2431,22	1,031			
Li ₂ ⁷	E ¹ Σ _g ⁺	99157,3	2588,9	1,012	4,94 ± 0,1		1,03
	X ¹ Σ _g ⁺	0	351,34	2,67			
	A ¹ Σ _u ⁺	14069,9	255,50	3,11			
	B ₁ Π _u	20439,40	270,94	2,93			
	C ¹ Π _u	30549	237,9	3,08			
	D ₁ Π _u	34140	205	3,18			
B ₂ ¹¹	X ³ Σ _g ⁻	0	1051,3	1,590			2,86
	A ³ Σ _g ⁻	30573,4	937,4	1,625			
C ₂	X ¹ Σ _g ⁺	0	1854,71	1,2425	11,9 ± 0,6	3,3 ± 0,2	6,17
	a ³ Π _u	714,24	1641,35	1,3119			
	b ³ Σ _g ⁻	6434,27	1470,4	1,3692			
	A ¹ Π _u	8391,00	1608,35	1,3184			
N ₂ ¹⁴	X ¹ Σ _g ⁺	0	2358,027	1,0979	15,580 ± 0,001	—2,8	9,76
	A ¹ Σ _u ⁺	50203,51	1460,518	1,2867			
	B ³ Π _g	59619,20	1733,391	1,2128			
O ₂	W ³ Δ _u	59808	1501,4	1,27			
	X ³ Σ _g ⁻	0	1580,193	1,207536	12,077 ± 0,003	0,44 ± 0,008	5,11
	a ¹ Δ _g	7917,54	1509,3	1,21569			
F ₂	b ¹ Σ _g ⁺	13195,07	1432,67	1,226843			
	c ¹ Σ _u ⁺	33055,71	794,29	1,5174			
	X ¹ Σ _g ⁺	0	891,85	1,417	15,686 ± 0,006	3,08 ± 0,1	1,60
	A ¹ Π _u	—	—	—			
	B ¹ Π	—	(1100)	(1,302)			
Cl ₂ ³⁵	B ¹ Π	—	—	(1,329)			
	X ¹ Σ _g ⁺	0	559,7507	1,9872	11,48 ± 0,01	2,38 ± 0,1	2,48
	A ³ Π _{ou} [±]	17832,76	246,7	2,4355			
Br ₂ ⁷⁹	X ¹ Σ _g ⁺	0	325,3213	2,28107	10,56 ± 0,01	2,51 ± 0,1	1,97
	³ Π _u	13 400	160	2,74			
	A ³ Π _{ou}	13 904	153,8	2,695			
	³ Π _{ou} [±]	15 850	70	2,67			
	B ³ Π _{ou} [±]	15902,47	167,6066	2,6776			
	X ¹ Σ _g ⁺	0	214,5481	2,66547	9,40 ± 0,01	2,58 ± 0,1	1,54
I ₂	³ Π _u	10 200	110,366	3,1			
	A ³ Π _{ou}	11 888	44	3,104			
	B ³ Π _{ou} [±]	15768,32	126,165	3,02998			
	X ¹ Σ ⁺	{ 0	1405,40	1,5953	7,85 ± 0,1		2,43
LiH ¹	A ¹ Σ ⁺	26509,6	236,23	2,5963			
		26516,2	231,41	—			
	B ¹ Π	34912	215,5	2,378			
	X ² Σ	0	2060,78	1,3426		1,0	2,30
BeH ¹	A ² Π	20 033	2087,6	1,3335			
	X ² Σ ⁺	0	2366,9	1,236	0,1 или 0,74		3,46
	a ³ Π	—	—	1,20 (r ₀)			
CH ¹	A ¹ Π	23073,96	2251,0	1,223			
	X ² Π	0	2859,1	1,1202	10,6	2,6 ± 0,3	3,45
	A ² Δ	23189,9	2931,1	1,1019			

Молекула	Терм	Электронная энергия, T_e , см ⁻¹	Φ_e , см ⁻¹	$r_e \cdot 10^{10}$, м	ПИ, эВ	СЭ, эВ	D_0 , эВ
N ¹⁴ H	B ² Σ ⁻	26045,2	2246,4	1,1861	13,10 ± 0,1	0,22	3,21
	C ² Σ ⁺	31792,3	2824,1	1,1132			
	X ³ Σ ⁻	0	3282,1	1,0372			
	a ¹ Δ	12 576	3314	1,034			
	b ¹ Σ ⁺	21 197	3347	1,0351			
	A ³ Π	29806,8	3231,0	1,0365			
OH	c ¹ Π	44 012	2122,5	1,1045	13,18 ± 0,10	1,83 ± 0,04	4,39
	X ² Π _r	0	3737,90	0,9687			
	A ² Σ ⁺	32684,5	3178,86	1,0121			
H ¹ F	B ² Σ ⁺	69720,7	659,7	1,7948	16,01 ± 0,1		5,87
	X ¹ Σ ⁺	0	4138,73(±20)	0,91680			
HCl ³⁵	V ¹ Σ ⁺	84 747	1158,46	2,091	12,742 ± 0,01		4,43
	X ¹ Σ ⁺	0	2990,9463	1,2745			
	B ¹ Π	75 133	2993	—			
	V ¹ Σ ⁺	77 250	880	2,43			
HBr ⁸¹	C ¹ Π	77 540	2873	—	11,62 ± 0,01		3,76
	X ¹ Σ ⁺	0	2648,9752	1,4144			
HI	X ¹ Σ ⁺	0	2308,091	1,60904	10,38 ± 0,02		3,05
	¹ Π	60 000	1970	—			
Li ⁷ O	X ² Π	0	800 ± 100	(1,681)	10,1 ± 0,4		3,49
BeO	X ¹ Σ	0	1487,323	1,3310			
B ¹¹ O	A ¹ Π	9405,61	1144,238	1,4632	13,5 ± 0,5	3,1 ± 0,1	9,29
	B ¹ Σ	21253,95	1370,817	1,3623			
	X ² Σ ⁺	0	1885,69	1,2043			
	A ² Π	{ 23836,49 23958,85 }	1260,70	1,3524			
CO	B ² Σ	43174,0	1281,69	1,3053	14,014 ± ± 0,004		11,11
	X ¹ Σ ⁺	0	2169,8233	1,128322			
N ¹⁴ O	a ³ Π _r	48473,97	1743,55	1,2058	9,267 ± 0,005	0,024 ± ± 0,01	6,50
	a ³ Σ ⁺	55353,91	1230,651	1,3519			
	X ² Π _r	0	1904,405	1,1510			
FO	a ⁴ Π _i	38 000	1015	1,417	13,0 ± 0,5	1,4 ± 0,5	2,23
	A ² Σ ⁺	43906,37	2374,307	1,0639			
	B ² Π _r	45868,53	1037,449	1,417			
ClO	X ² Π	0	1060	1,321	10,4 ± 0,1	2,91	2,74
	X ² Π	0	859	1,569			
BrO	A ² Π	31 057	559	1,788			2,40
	X ² Π _i	0	778,7	1,7171			
IO	A ² Π _i	27 871	485,9	1,963			2,3
	X ² Π _i	0	681,47	1,8676			
	A ² Π _i	21557,81	514,57	2,0723			

Таблица 4. Константы экранирования внешнего электрона в атоме (по Клементи [3])

Атом	Заряд ядра	Константа экранирования	Атом	Заряд ядра	Константа экранирования	Атом	Заряд ядра	Константа экранирования
He	2	0,313	Zn	30	24,035	Pr	59	51,253
Li	3	1,721	Ga	31	24,778	Nd	60	50,693
Be	4	2,088	Ge	32	25,220	Pm	61	51,605
B	5	2,579	As	33	25,551	Sm	62	53,988
C	6	2,864	Se	34	25,713	Eu	63	54,878
N	7	3,167	Br	35	25,972	Gd	64	55,785
O	8	3,547	Kr	36	26,231	Tb	65	56,700
F	9	3,900	Rb	37	32,016	Dy	66	57,656
Ne	10	4,242	Sr	38	31,930	Ho	67	58,561
Na	11	8,493	Y	39	32,743	Er	68	59,524
Mg	12	8,693	Zr	40	33,555	Tm	69	60,416
Al	13	8,934	Nb	41	34,304	Yb	70	61,407
Si	14	9,715	Mo	42	35,024	Lu	71	62,196
P	15	10,114	Tc	43	35,774	Hf	72	62,836
S	16	10,518	Ru	44	36,548	Ta	73	63,475
Cl	17	10,884	Rh	45	37,357	W	74	64,146
Ar	18	11,236	Pd	46	38,163	Re	75	64,884
K	19	15,505	Ag	47	38,972	Os	76	65,677
Ca	20	15,602	Cd	48	39,808	Ir	77	66,433
Sc	21	16,368	In	49	40,530	Pt	78	67,249
Ti	22	17,183	Sn	50	40,898	Au	79	68,062
V	23	18,019	Sb	51	41,006	Hg	80	68,847
Cr	24	18,867	Te	52	41,192	Tl	81	68,746
Mn	25	19,717	I	53	41,389	Pb	82	69,607
Fe	26	20,566	Xe	54	41,576	Bi	83	69,660
Co	27	21,424	Cs	55	48,637	Po	84	69,779
Ni	28	22,289	Ba	56	48,425	At	85	69,837
Cu	29	23,158	La	57	47,688	Rn	86	69,924
			Ce	58	47,204			

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аддитивность 74
— диамагнитной восприимчивости 76
— электронной поляризуемости 74
— энергии 180, 187
Активационный барьер 111
Активированный комплекс 141
Амплитуда вероятности (см. Волновая функция, координатная)
— рассеяния 280
Ассоциация молекул 274
Атом(ы) 16
— водородоподобные 16
— — возбужденное состояние 28
— — основное состояние 24
— — уровни энергии 34
— многоэлектронные 40
— устойчивость 16, 20
— электронная конфигурация 49
Атомная орбиталь (см. Орбитали)
Атомные единицы *Хартри* 18
Атомный остов 44
— эффективный заряд 48
— поляризация 48
- Бальмера* серия 36
Бирадикал 120
Бора радиус 18, 24, 27
— условие частот 35
Борна постулат 10
Борна — *Оттенгеймера* приближение 64, 80
- Валентность 182
— направленность 33, 184
— остаточная (вторичная) 236
— целочисленность 182
Ван-дер-Ваальса молекулы 264
— радиус 254
— сила 254
Вековой определитель 95
Вековые уравнения 95
Векторная модель атома 52
Взаимодействие
— ван-дер-ваальсово 254
— дисперсионное (эффект *Лондона*) 75, 258
— донорно-акцепторное 140
— индукционное (эффект *Дебая*) 257, 266
— ионно-молекулярное 264
— ориентационное (эффект *Кезома*) 255, 268
— спин-орбитальное 38, 53
— униполярное 261
Внутреннее вращение 205
— свободное 205
— заторможенное 206
Водородная связь 267
— внутримолекулярная 275
Водородный мостик 267
Волновая функция 9
— атома 44
— двухэлектронная 82
— координатная 10
— молекулы 80
— одноэлектронная 17,44
— полная 40
— радиальная составляющая 18,21
— самосогласованная 45
— спиновая 40
— угловая составляющая 18, 21
— хартри-фоковская 149
Волновое число (см. Частота колебаний)
Волны вероятности (см. *Де Бройля* волны)
Восприимчивость магнитная 56, 75
— — диамагнитная 56, 75, 232
— — аддитивность 76
— — анизотропия 232
— парамагнитная 76
Вудворда — *Гофмана* правило (сохранения орбитальной симметрии) 142
- Гамильтониан 13
Гейзенберга соотношение неопределенностей 8
Гейтлера — *Лондона* метод 84
Гибридизация 126
Гиллести модель 202
Горди критерий 134
Граничная поверхность 22
Граничное условие 13
Грегори правило 55
Гунда правила 54
- Двухатомные молекулы 64
— гетеронуклеарные 71, 129
— гомонуклеарные 71, 111, 118
— дипольный момент 71
— потенциальная кривая 65
— равновесная конфигурация 69
— симметрия 71
— частоты колебаний 69
Дебая эффект (см. Взаимодействие индукционное)
Де Бройля волны 8, 10
— — уравнение 12
Диаграммы корреляционные (см. *Уолша* диаграммы)
— молекулярные 217
Диамагнетизм 75
Диполь 72
Дипольный момент
— аддитивность 74
— индуцированный 74
— электрический 71
Дифракционная картина 8, 279
Донор 89
Дуализм корпускулярно-волновой 8
- Заряд на атоме 215
Зеемана эффект 39, 57

Изомерия
— конфигурационная 208
— конформационная 206
Изомеры поворотные (см. Конформеры)
Индекс свободной валентности 217
Интеграл
— кулоновский 98, 209, 213
— обменный (резонансный) 98, 209, 213, 224
— перекрывания 95, 98, 213
Капустинского формула 169
Квантование пространственное 20, 39, 53
Квантовое число
— атома 52
— электрона
— — азимутальное 19
— — главное 19
— — магнитное 20
— — спиновое 38
Кезома эффект (см. Взаимодействие ориентационное)
Кластеры 265
Клейковского правило 49
Компоненты мультиплетта 53
Комплексы (см. Соединения комплексные)
Контурные диаграммы Бейдера 115
Конфигурация молекулы
— равновесная 69
— электронная 88
Конформация 206
— гош 206
— транс 206
— цис 206
Конформеры 206
Координационное число 167
— иона 236
— кристалла 167
Координационные соединения 236
Коэффициент экранирования 47
Кривая интенсивности рассеяния электронов 280
— радиального распределения 281
Кристаллическая решетка 167
Кронекера символ 15
Купменса теорема 46, 113
Ланде фактор 56
Лапласа оператор 12
Лапорта правило 36
Леннард—Джонса потенциал (6—12) 262
Лиганды 188, 236 сл
Лондона константа 260
— эффект (см. Взаимодействие дисперсионное)
Магнетон Бора 37
Микрочастицы 7, 9
Межмолекулярное взаимодействие (см. Взаимодействие)
Метод
— валентных связей 86, 187

— вариационный 83 сл.
— линейных комбинаций 84
— молекулярных орбиталей 87
— МО ЛКАО 90 сл
— МОХ 212
— Релея — Ритца 87
— рентгеноэлектронной спектроскопии 59
— ССП (Хартри — Фока) 44
— фотоэлектронной спектроскопии 59
— электрографии 279
— электронного парамагнитного резонанса 76

Намагниченность 75

Обратное связывание 250
Орбитальное приближение 46, 88
Ортогональность собственных функций 14 сл., 82
Оператор
— Гамильтона 13
— Лапласа 12
Орбиталь (и)
— атомные 21, 23
— — граничная поверхность 25
— — «проникающие» 48
— — символика 21
— — симметрия 23
— — Слейтера 47
— — спин-орбиталь Э (АСО) 48.
— — Хартри 45
— — эквивалентные 33
— водородоподобного атома 22
— молекулярные 88
— — антисвязывающие (разрыхляющие) 103 сл.
— — базис 90, 93
— — гибридная 126, 196
— — групповая 192
— — двухцентровая 194
— — делокализованные 190
— — классификация 190
— — локализованные (эквивалентные) 190
— — многоцентровые 197
— — связывающие 100, 104
— — симметрия 105
— — символика 106
— — энергия 108
— — хартри-фововская 89

Парамагнетизм 75

Параметр расщепления 240
Паули запрет 42, 49
— принцип 40
— силы 139
Переход(ы) интермолекулярные 246
— интраконфигурационный 245
Плотность вероятности 10, 16, 21, 26
— электронная 22
Поле кристаллическое «сильное» 240
— — «слабое» 240

- Полинга критерий 133
 — шкала электроотрицательностей 137
 Поляризация 73
 — молярная 74
 Поляризуемость 73
 — атомная 73
 — деформационная 73
 — ориентационная 74
 — полная 74
 — электронная 73
 — — аддитивность 74
 — эллипсоид 74
 Порядок связи 216
 Постулаты квантовой механики 10 сл.
 Правила отбора 36, 39, 57, 117
 — сохранения орбитальной симметрии 143
 — — для бимолекулярных реакций 143
 — — для мономолекулярных реакций 143
 Приведенная масса молекулы 70, 80
 Принцип максимального перекрыwania 91, 99
 — наименьшей энергии 89
 — построения электронных конфигураций 50
 Потенциал ионизации 57
 — (6.12) (см. *Леннард—Джонса* потенциал)
 — тормозящий (внутреннего вращения) 205
 Потенциальная кривая 64 сл.
 — поверхность 171

Радиальная функция распределения вероятности 26
 Радикалы 111
 Радиусы ковалентные 203
Расдела—*Саундерса* схема 52
 Расстояние межъядерное
 — равновесное 65, 69
 — среднее 27, 66
 — эффективное 282
 Регулярность требования 13
Релея—*Ритца* метод (линейных комбинаций) 84
 Рефракция молярная 74
 Ряд нефелоксестический 250
 — спектрохимический 241

Самосогласование 45
 Силовая постоянная (константа квазиупругой силы) 70, 162
 Симметрия молекул 71, 172
 — операция 172
 — поля 237
 — точечная группа 174
 — число 176
 — элементы 71, 175
 Соединения
 — карбонилы металлов 250
 — комплексные 236
 — — высокоспиновые 241
 — — магнитные свойства 241 сл.
 — — низкоспиновые 241
 — — стабильность 243
 — — стереохимия 243
 — — спектр поглощения 245
 — «сэндвичевые» 252
 — сопряженные 212
 — полиены 218
 — ароматические 226
 Состояние возбужденное 66, 82, 102, 171
 — вырожденное 14
 — ионное 114
 — отталкивательное 102
 — основное 19, 52, 54, 82, 171
 — равновесное 66
 — стационарное 11, 16
 Спектр атома 57
 — молекулы
 — — электронный 72, 89
 — — поглощения координационных соединений 245
 — сверхтонкая структура 78
 — тонкая структура 77
 — энергии атома 35
 — — дискретный 14
 — — непрерывный 19
 Спин 37 сл.
 — ядерный 77
 Спин-орбиталь 40
 — атомная (АСО) 88
 Сродство к электрону 59
 Степень вырождения (статистический вес) 14, 22
 — ионности 133
Стрейтвизера критерий 234

Теорема вириала 21, 101
 Теория кристаллического поля 236
 — — поля лигандов 247
 Теплота атомизации 179
 Термы атомов 52
 — — мультиплетность 53
 — — символика 52
 — — статистический вес 53
 — молекул 109
 — — мультиплетность 110
 — — символика 110
 — — расщепление 238
 Туннелирование 177

Узловая плоскость 102
 — точка 30, 102
Уолша диаграммы 201
 Условие нормировки 14
 — ортогональности 14, 33

Фотоэлектронная спектроскопия (см. Методы)
Фотоэффект 59
Функция базисная 90
 — радиального распределения 281
 — нормированная 15

Хартри—Фока метод (ССП-метод) 46

Химическая связь 78

— «фанановая» 211

— водородная 267

— — внутримолекулярная 275

— донорно-акцепторная 140, 184

— ионная 133, 159, 168, 247

— ковалентная 101, 247

— координационная (дативная) 236

— «политопная» 179

— полярная 132

— сопряжение 212

— свойства

— направленность 86

— насыщаемость 86, 138

— ненасыщаемость 166

— полярность 136

— порядок 216

— степень ионности 133

Хюккеля метод 212

— $(4n+2)$ правило 232

— приближение 209

Частота колебания 36, 69

Шредингера уравнение

— для частицы одноэлектронное 12

— — координатное 13

— — временное 13

— — стационарное 14

— — собственные функции 14

— водородного атома 16

— водородоподобного атома 17

— многоэлектронного атома 43

— молекулы 80

Штарка эффект 57, 237

Штерна и *Герлаха* опыт 38

Элементарная ячейка 49, 88

Электронная конфигурация 89

— плотность 214

— — карты 146, 155

— — контурные диаграммы 32, 114

Электронное облако 22 сл.

Электроннография (см. Методы)

Электроотрицательность атома 136

Энергия

— активации 141

— водородной связи 271

— возбуждения 67

— вращательная 64

— делокализации 220, 231

— диссоциации 65, 67, 124

— ионизации 58

— кинетическая 12

— колебательная 64

— корреляции 46

— кристаллической решетки 168

— межмолекулярного взаимодействия 255

— — дисперсионного 259

— — индукционного 256

— — ориентационного 258

— полная 12

— — собственные значения 14

— потенциальная 12

— разрыва связи 180

— расщепления терма 238 сл.

— связи (средняя) 179

— стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) 238

— электронная 65, 81

ЭПР (см. Методы)

Эффект взаимодействия конфигураций 128

— сокращения 282

Эффективный заряд (см. Атомный остов)

Яна—*Теллера* эффект 244

О Г Л А В Л Е Н И Е

От автора	3
Введение	5
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. АТОМЫ	7
Глава I. Волны и частицы	7
§ 1. Корпускулярно-волновой дуализм в квантовой механике	7
§ 2. Описание движения частицы в квантовой механике. Волновая функция	9
§ 3. Уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики	11
Глава II. Атом водорода и водородоподобные атомы	16
§ 4. Уравнение Шредингера для водородного и водородоподобного атомов. Квантовые числа	16
§ 5. Атомные орбитали	21
§ 6. Основное состояние водородоподобного атома. Энергия и распределение электронной плотности	24
§ 7. Возбужденные состояния водородоподобного атома	28
§ 8. Уровни энергии водородоподобного атома. Спектр. Правила отбора	34
§ 9. Магнитные свойства электрона. Спин	37
Глава III. Многоэлектронные атомы. Квантовая механика и периодический закон	40
§ 10. Многоэлектронные системы. Принцип Паули	40
§ 11. Многоэлектронные атомы. Орбитальное приближение	42
§ 12. Электронные конфигурации атомов	49
§ 13. Атомные термы. Правила Гунда	51
§ 14. Магнитные свойства и спектры атомов	56
§ 15. Потенциал ионизации и сродство атома к электрону	57
§ 16. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и квантовая механика атомов	60
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. МОЛЕКУЛЫ	64
А. Двухатомные молекулы	64
Глава IV. Молекулярные параметры. Квантовая механика и строение молекул	64
§ 17. Образование молекул из атомов. Потенциальная кривая	64
§ 18. Энергия диссоциации. Равновесная конфигурация. Колебания	67
§ 19. Симметрия двухатомных молекул. Дипольный момент и другие параметры	71
§ 20. Химическая связь	78
§ 21. Уравнение Шредингера для молекул. Приближение Борна — Опенгеймера	80
§ 22. Краткое изложение сущности вариационного метода решения уравнения Шредингера	83
§ 23. Два основных метода теории строения молекул. Метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей	84
Глава V. Метод молекулярных орбиталей (МО-метод)	87
§ 24. Основные идеи метода молекулярных орбиталей	87
§ 25. Приближенное описание молекулярной орбитали в методе МО ЛКАО	90
§ 26. Молекула H_2^+ в методе МО ЛКАО. Расчет энергии и волновой функции по вариационному методу	92
§ 27. Молекула H_2^+ в методе МО ЛКАО. Основное состояние. Потенциальная кривая. Химическая связь	99
§ 28. Молекула H_2^+ в методе МО ЛКАО. Отталкивательное состояние	102
§ 29. Молекулярные орбитали гомонуклеарных двухатомных молекул. Молекулярные термы	104
Глава VI. Метод молекулярных орбиталей. Электронные конфигурации и свойства химической связи двухатомных молекул	111
§ 30. Гомонуклеарные молекулы, образованные атомами 1-го периода периодической системы	111
§ 31. Электронные конфигурации и свойства гомонуклеарных молекул, образованных атомами 2-го периода	118

§ 32. Гибридизация орбиталей	125
§ 33. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы	129
§ 34. Гетеронуклеарные двухатомные молекулы. Полярность химической связи	131
§ 35. Полярность связи и разность электроотрицательностей атомов	136
§ 36. Насыщаемость химической связи. Донорно-акцепторная связь	138
§ 37. Активационный барьер. Сохранение орбитальной симметрии при химических реакциях	141
§ 38. Результаты современных расчетов свойств двухатомных молекул по методу МО ЛКАО	147
Глава VII. Электростатические расчеты свойств молекул и кристаллов с ионной связью	159
§ 39. Ионная связь	159
Б. Многоатомные молекулы	171
Глава VIII. Свойства многоатомных молекул	171
§ 40. Потенциальная поверхность. Равновесная конфигурация. Симметрия молекул	171
§ 41. Энергия диссоциации молекулы и средние энергии связи. Аддитивность энергии и других свойств молекул	179
§ 42. Валентность. Целочисленность и направленность валентности в методе валентных связей	182
Глава IX. Многоатомные молекулы в методе молекулярных орбиталей	190
§ 43. Делокализованные и локализованные (эквивалентные) молекулярные орбитали. Гибридизация МО. Направленные валентности и аддитивность свойств многоатомных молекул	190
§ 44. Строение молекул и свойства некоторых важнейших соединений углерода (этан, этилен, ацетилен)	204
§ 45. Приближение Хюккеля для систем сопряженных связей. Метод МОХ. Молекулярные диаграммы	212
§ 46. Применение метода Хюккеля к полиенам	218
§ 47. Ароматические соединения в методе МОХ	226
§ 48. Химическая связь в координационных соединениях	236
Глава X. Межмолекулярное взаимодействие	253
§ 49. Силы Ван-дер-Ваальса. Другие виды неспецифического взаимодействия	253
§ 50. Водородная связь	267
Литература	276
Приложение	279
Предметный указатель	290

Константин Соломонович Краснов

МОЛЕКУЛЫ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Зав. редакцией **С. Ф. Кондрашкова**. Редакторы **Т. П. Федорова** и **В. Н. Бораненкова**. М.л. редакторы **С. М. Ерохина**, **Т. С. Костян**. Художественный редактор **Т. М. Скворцова**. Художник **А. И. Шавард**. Технический редактор **Л. А. Григорчук**. Корректор **С. К. Завялова**.

ИБ № 4352

Изд. № ХИМ-710. Сдано в набор 13.06.83. Подп. в печать 12.01.84. Формат 60 × 90^{1/16}. Бум. тип. № 2. Гарнитура таймс. Печать высокая. Объем 18,5 усл. печ. л. 18,5 усл.-кр. отг. 20,23 уч.-изд. л. Тираж 10 000 экз. Заказ № 459. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа». 101430, Москва, ГСП-4, Неглянная ул., д. 29/14.

Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

К.С.Краснов

Молекулы и химическая связь

для вузов

*издательство
Высшая
Школа*