



ДЖ. МАРРЕЛ  
С. КЕТТЛ  
ДЖ. ТЕДДЕР

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ



# *The Chemical Bond*

**John N. Murrell**

*Professor of Chemistry, University of Sussex*

**Sydney F. A. Kettle**

*Professor of Chemistry, University of East Anglia*

**John M. Tedder**

*Professor of Chemistry, University of St. Andrews*

JOHN WILEY & SONS

Chichester • New York • Brisbane • Toronto



Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер

# ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

*Перевод с английского*

*канд. физ.-мат. наук С. В. ХРИСТЕНКО*

*под редакцией*

*д-ра физ.-мат. наук, проф. И. В. АЛЕКСАНДРОВА*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1980

Книга посвящена теории химической связи, которая стала универсальным аппаратом трактовки химических свойств и реакционной способности молекул. Данная монография уникальна в том отношении, что в ней обсуждаются общехимические проблемы с учетом последних достижений в области вычислительных методов.

Предназначена для химиков широкого профиля; может быть использована в качестве учебного пособия студентами химических вузов.

*Редакция литературы по химии*

1805000000

М  $\frac{20503-089}{041(01)-80}$  89—80

© 1978 by John Wiley & Sons Ltd.  
All Rights Reserved. Authorised translation from English language edition published by Wiley & Sons, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1980



## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ПЕРЕВОДА

Среди многих переводных и отечественных книг, посвященных интенсивно развивающейся квантовой теории молекул, новая книга Дж. Маррела, С. Кеттла, Дж. Теддера «Химическая связь» \* выделяется тем, что она адресована достаточно широкому кругу читателей. По замыслу авторов — это учебник для студентов-химиков, представляющий «введение в предмет», однако принятый в книге метод изложения материала и полнота охвата темы (при небольшом объеме) делают ее полезной и нужной для всех исследователей-химиков. Специалистам в области квантовой химии книга, естественно, покажется «введением в предмет», который они знают, тем не менее они несомненно прочтут книгу с удовольствием и смогут извлечь из нее пользу по крайней мере методического характера.

Современная теория строения молекул многим представляется лишь разделом вычислительной математики, задача которого состоит в решении определенных уравнений квантовой механики. Данная книга убедительно показывает, что это представление ошибочно. Разумеется, авторы не пытаются обойтись без квантовой механики, ее понятий и принципов, но они и не требуют, чтобы читатель свободно владел предметом — достаточно иметь о нем некоторое общее представление. На основе нескольких фундаментальных (и имеющих четкий смысл) положений теоретической физики авторы строят систему химических принципов и понятий, объясняющих, как устроены молекулы и от чего зависят их свойства и взаимодействие. При этом оказалось возможным не уклоняться от обсуждения сложных вопросов и компактно излагать основные методы и результаты современных квантовохимических расчетов, хотя сами по себе эти расчеты весьма громоздки и обычно изложение их принципов действительно напоминает учебник по программированию.

Материал в книге изложен просто, но не упрощенно; на первое место выдвигается смысл той или иной математической операции, а ее громоздкие подробности удачно обходятся (но не

---

\* См. также Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. — М.: Мир, 1968.

замалчиваются). Пожалуй, можно сказать, что книга адресована не столько тем, кто завтра станет специалистом по квантовой химии, сколько таким читателям, которые хотят разобраться в сегодняшнем состоянии теории строения молекул.

Вместе с тем для химика, не имеющего специальной подготовки, монография отнюдь не представляет собой книгу для легкого чтения. Это учебное пособие и пособие достаточно серьезное, где встретится много новых понятий и немало трудных мест. Но его изучение позволит ориентироваться в современной химической литературе, которая все больше и больше насыщается языком квантовой химии; поэтому усилия, затраченные на чтение этой книги, будут оправданы.

*И. Александров*



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Прогресс и расширение той системы знаний, которая составляет физическую науку, включает взаимообмен между экспериментом и наблюдением, с одной стороны, и теорией с ее заключениями и предсказаниями — с другой. В ходе развития отдельных областей науки бывают периоды, когда теория отстает от эксперимента; в это время происходит накопление фактов, на первый взгляд мало связанных между собой. В качестве примера можно привести измерение частот атомных спектральных линий в период, предшествовавший работе Бальмера, опубликованной в 1885 г., и позднее, в годы перед созданием в 1913 г. боровской квантовой теории. Бывают и другие периоды, когда эксперимент отстает от теории. Примером может служить развитие некоторых областей астрономии до эры радиотелескопов и космических полетов.

Несмотря на то что в развитии экспериментальных исследований нельзя недооценивать роль счастливых случайностей, часто открывающих новые перспективы, тем не менее следует согласиться, что эксперименты надо предпринимать с четко определенными целями и обоснованной надеждой на их осуществление. В самом широком смысле теория как раз и есть то, что составляет основу для этих ожиданий. Теория — это и детально разработанная и математически обоснованная модель, способная количественно описать результаты эксперимента, и качественные соображения, основанные на опыте, приобретенном в аналогичных экспериментах.

Химия, или в более широком плане наука о молекулах, в большей своей части не поддается количественному описанию. Для многих ученых это даже является одной из ее притягательных особенностей. В то же время ясно, что химики достигли выдающихся успехов в своей области и проявили большую изобретательность в развитии новых направлений исследований. Примером этого является химия полимеров и фармацевтика — две бурно развивающиеся за последние 30 лет отрасли промышленности. В области органической химии было синтезировано и изучено более миллиона различных соединений, причем их число ежегодно возрастает на несколько сотен. И это в то время, когда ученые не в состоянии точно предсказать скорость простой химической реакции и во многих случаях не уверены в ее механизме.

Таким образом, большинство успешных результатов в химии было получено при помощи качественных теорий. Во многих

случаях теория в обычном смысле этого слова вообще отсутствует, но если имеется «объяснение» или «понимание» экспериментального результата, то это и есть теория в своей простейшей форме. Можно сказать, что в этом отношении теория представляет собой часть языка научного общения. Концепции или идеи, при помощи которых ученые дают рациональное объяснение своим наблюдениям, становятся научным жаргоном. По мере развития науки этот жаргон изменяется, отчасти следуя моде, но в основном в зависимости от того, насколько широко те или иные конкретные представления были приняты и оказались полезны в научном общении. Подобные концепции непрерывно подвергаются испытанию новыми экспериментами или результатами более глубоких и надежных теорий.

Язык современной химии широко развивается с начала XX ст. и со времени формулировки атомной теории. Современное понимание структуры молекул и их реакционной способности основано на анализе распределения электронов в молекулах, изменений распределения в ходе химических процессов и энергий, связанных с этим распределением. В 20-е годы современная квантовая теория впервые дала основу для количественного описания свойств молекул. Однако вплоть до 60-х годов нельзя было сказать, что расчеты уровней энергии молекулярных электронов, основанные на этой теории, опробованы строгим сопоставлением с экспериментальными данными. Такая возможность появилась в результате совпадения (в пределах ошибок эксперимента) вычисленных и измеренных значений энергии диссоциации молекулы водорода.

В 30—60-х годах основные уравнения, описывающие молекулярные явления, и методы их решения были известны, однако возможности вычислительной техники не позволяли произвести соответствующие расчеты. Но этот период отнюдь не был периодом застоя на теоретическом фронте. Оглядываясь назад, можно сказать, что невозможность точного решения уравнений была стимулом для разработки приближенных решений и таких моделей, для которых можно было получить точные решения.

Именно в этот период были разработаны многие концепции для объяснения химической связи и структуры молекул. В противоположность этому в течение последних 15 лет, когда основное внимание в теоретической химии было сосредоточено на получении при помощи ЭВМ все более точных решений квантовомеханических уравнений, было создано мало новых теорий. Некоторые более ранние идеи не выдержали испытания при сопоставлении с расчетами последнего времени, однако удивительно большое число концепций осталось полезным для химии. Примером глубоко укоренившейся и ранее широко применявшейся концепции, которая, однако, почти не играет роли при



современных машинных расчетах, является концепция гибридной.

Большинство книг о химической связи следует хронологическому принципу изложения. Вначале вводят два основных метода теории валентности: метод молекулярных орбиталей и метод валентных схем, которые сначала применяют к простым системам типа  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}_2$ , математически строгое рассмотрение которых было возможно даже в 30-е годы. Далее обычно переходят к обсуждению эмпирических теорий, таких, как теория Хюккеля и теория поля лигандов, и в зависимости от уровня, на котором написана книга, в ней излагают некоторые более усовершенствованные эмпирические и неэмпирические теории, развитые в последние годы. Именно в этом стиле написана наша книга «Теория валентности», опубликованная в 1965 г.

В данной книге, задуманной как введение в предмет для студентов, был принят другой подход. Основное внимание в ней уделено изложению тех концепций теории химической связи, которые важны для химии в целом, причем ценность этих концепций проверена авторами в свете наиболее современных количественных расчетов. Хотя изложение деталей расчетов не входит в задачу данной книги, принципы, лежащие в основе таких расчетов, понять не труднее, чем основные положения простых эмпирических теорий. Математические требования при чтении данной книги не столь высоки, как в случае «Теории валентности». Единственное, что необходимо, — это умение решать системы линейных алгебраических уравнений.

### Физические постоянные и единицы измерения

#### Физические постоянные

Постоянная	Символ	Значение	Единицы СИ	Единицы СГС
Скорость света в вакууме	$c$	$2,998 \times 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$	$10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$
Заряд электрона	$-e$	$-1,602 \times 10^{-19}$ $-4,803 \times 10^{-10}$	Кл	$10^{-20}$ СГСМ ед. $10^{-10}$ СГСЭ ед.
Масса покоя электрона	$m_e$	9,110	$10^{-31}$ кг	$10^{-28}$ г
Масса покоя протона	$m_p$	1,673	$10^{-27}$ кг	$10^{-24}$ г
Постоянная Планка	$h$	6,626	$10^{-34}$ Дж $\cdot$ с	$10^{-27}$ эрг $\cdot$ с
	$\hbar = h/2\pi$	1,055	$10^{-34}$ Дж $\cdot$ с	$10^{-27}$ эрг $\cdot$ с
Боровский радиус	$a_0$	5,292	$10^{-11}$ м	$10^{-9}$ см
Постоянная Больцмана	$k$	1,381	$10^{-23}$ Дж $\cdot$ К $^{-1}$	$10^{-16}$ эрг $\cdot$ К $^{-1}$
Число Авогадро	$N_A$	6,022	$10^{23}$ моль $^{-1}$	$10^{23}$ моль $^{-1}$
Диэлектрическая проницаемость вакуума	$\epsilon_0$	8,854	$10^{-12}$ Ф $\cdot$ м $^{-1}$	

### Некоторые широко используемые единицы измерения

Длина: ангстрем,  $\text{\AA} = 10^{-10}$  м

Энергия: электронвольт,  $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Дж  
калория,  $1 \text{ кал} = 4,184$  Дж

Энергия на моль:  $1 \text{ эВ}$  на молекулу эквивалентен  $96,49 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$   
 $kT$  при  $300 \text{ К}$  эквивалентно  $2,494 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

Волновое число (величина, обратная длине волны):  $1 \text{ эВ}$  на основании соотношения  $E = hc/\lambda$  эквивалентен  $8066 \text{ см}^{-1}$

Дипольный момент: дебай  $= 10^{-18}$  СГСЭ ед.  $\cdot \text{см} = 3,334 \cdot 10^{-30}$  Кл  $\cdot \text{м}$

### Атомные единицы

Эта система единиц выбрана, чтобы избежать загромождения квантовомеханических уравнений фундаментальными постоянными. В ней принято:  $\hbar = m_e = e = 1$ . Наиболее важные величины в этой системе следующие:

Единица длины: боровский радиус,  $a_0 = 5,292 \cdot 10^{-11}$  м  $= 0,5292 \text{ \AA}$

Единица энергии: хартри,  $E_H = 27,21 \text{ эВ}$ , что эквивалентно  $2626 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$



## Глава 1

# Ранние концепции химической связи

«Даже при поверхностном рассмотрении формул неорганических соединений бросается в глаза удивительная симметрия их структуры; соединения азота, фосфора, сурьмы и особенно мышьяка демонстрируют тенденцию этих элементов к образованию соединений, содержащих от 3 до 5 эквивалентов других элементов. Именно такая пропорция необходима для наилучшего насыщения их срoдства».

Эта мысль, высказанная Франкландом [1] в 1852 г., дает представление о том объеме знаний, который был доступен химикам в середине XIX в. и который открыл путь ускоренному развитию концепции валентности. Быстрое развитие органической химии в то время позволило Кекуле в 1857 г. сделать заключение, что углерод четырехвалентен и, что особенно важно, атомы углерода могут образовывать связи между собой. Четырехвалентность углерода была независимо постулирована в 1858 г. Купером, применившим для описания молекул структурные формулы с черточками, символизирующими связь между атомами.

В 1859 г. Кекуле постулировал существование кратных связей между атомами углерода, а в 1865 г. предложил структурную формулу бензола в виде плоского гексагонального кольца из атомов углерода, соединенных между собой попеременно одинарными и двойными связями.

Формула Кекуле для бензола оказалась успешной при объяснении изомерии. Так, дизамещенные производные бензола имеют три изомерные формы. Следующее важное достижение в области структуры молекул также было связано с изучением изомерии — на этот раз исследованной Пастером оптической изомерии винной кислоты и ряда аналогичных соединений. Объяснение полученных Пастером результатов было дано в 1874 г. независимо Вант-Гоффом и Ле Белем на основе предложенной ими модели тетраэдрической ориентации валентностей углерода. Согласно Вант-Гоффу: «Если четыре валентности атома углерода насыщаются четырьмя разными одновалентными группами, то могут получиться два и только два различных тетраэдра, один из которых является зеркальным отражением

другого». Эти открытия положили начало современным воззрениям на молекулу как на систему атомов, соединенных связями, тому, что можно было бы назвать моделью шаров и стержней. Удовлетворительная теория валентности должна объяснять число связей, их длину и углы между ними.

Ранние попытки объяснения валентности на основе электронной теории, последовавшие вслед за открытием Томсоном электрона в 1897 г., страдали тем недостатком, что электроны в них рассматривались как покоящиеся. В рамках такой теории обобществление электронов противоречило положениям электростатики, согласно которым частицы, несущие одинаковый заряд, отталкиваются друг от друга.

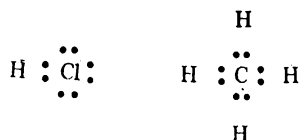
Только в 1913 г. Бор предложил динамическую модель электронов в атоме, давшую удовлетворительное объяснение многим особенностям атомных спектральных линий. Эта модель была основана на законах классической ньютоновской динамики, однако Бор ввел новый принцип, согласно которому разрешались лишь определенные орбиты для движения электронов вокруг ядра. Несмотря на то что было сформулировано правило для определения этих стабильных орбит, с более общих позиций боровскую теорию следует считать неудовлетворительной, поскольку отсутствовало какое-либо объяснение стабильности орбит в рамках классической динамики\*. Тем не менее работа Бора показала, что объяснение химической связи может быть найдено в пределах динамической теории электрона, хотя никаких удовлетворительных в количественном отношении результатов получено не было. Как будет видно из дальнейшего, количественные результаты удалось получить лишь после открытия новых принципов волновой механики.

Ранние электронные теории связи, дополненные боровской моделью динамики электронов, были успешно развиты Льюисом в подробную классификацию типов химических связей. Можно сказать, что эта работа достигла своего апогея с опубликова-

---

\* Постулирование, а не объяснение стабильности определенных орбит не только не является недостатком теории, но представляет собой наиболее фундаментальную идею Бора — открытие, отражающее объективные закономерности природы микрочастиц. В несколько более общей форме (дискретность энергетического спектра связанных состояний) открытие Бора заложено и в уравнение Шрёдингера и в коммутационные соотношения Гейзенберга; современная квантовая (волновая) механика строится на этом открытии, а не объясняет его. Точно так же классическая небесная механика построена на основе закона всемирного тяготения Ньютона, не претендуя на объяснение этого закона. Отказ от первоначальной математической формулировки квантовых постулатов (теория Бора) исторически был связан с отсутствием согласия между теорией и экспериментом для микрообъектов, отличающихся от водородоподобных систем. Сейчас известно, что теория Бора соответствует квазиклассическому приближению квантовой механики, условия применимости которого не выполняются для электронов в атомах и молекулах. — *Прим. ред.*

нием в 1923 г. книги «Валентность и структура атомов и молекул». В этой книге Льюис разработал символику, в которой электроны представлялись точками. Точки между атомами означали обобществленные электроны, например:



Эта символика в течение многих лет была принята среди химиков и даже в настоящее время встречается в элементарных учебниках.

Теория валентности Льюиса \* различает два основных типа химической связи: ионную и ковалентную. Считают, что причиной образования химической связи является спаривание электронов с образованием стабильных октетов, соответствующих электронной конфигурации благородных газов. Эта идея о спаривании электронов оказала существенное влияние на первые успешные в количественном отношении теории химической связи, которые в сущности и были описанием спаривания электронов на языке волновой механики. Как будет видно в дальнейшем, спаривание электронов тесно связано со свойством электрона, которое в 1923 г. было еще неизвестно, а именно с его спином. Прежде чем рассматривать современную точку зрения на развитые Льюисом концепции, необходимо обсудить развитие новых идей в физике в период с 1900 по 1930 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Frankland E.*, *Phil. Trans.*, **142**, 417 (1852).

\* Следует отметить, что в теорию, обычно называемую теорией Льюиса, существенный вклад внесли также другие исследователи, в частности Ленгмюр, Коссель и Седжвик.

## Глава 2

# Волны материи

### 2.1. Волновая механика

В данной главе будет введено понятие о волновой природе атомных частиц. Это понятие лежит в основе математического аппарата волновой механики, позволяющего понять и предсказать свойства отдельных молекул (так называемое микроскопическое состояние). Свойства молекул в большом объеме (макроскопическое состояние) могут быть определены применением статистических методов к микроскопическим результатам. Волновая механика для атомных частиц играет ту же роль, что и классическая механика для макроскопических объектов. Можно объяснить движение небесных тел и предсказать траектории космических кораблей, исходя из уравнений классической механики, развитой Ньютоном, Лагранжем и Гамильтоном. Аналогично можно понять и предсказать свойства молекулы водорода, исходя из уравнений волновой механики, развитой де Бройлем, Шрёдингером и Дираком. Реальный прогресс в объяснении свойств как классических, так и атомных (квантовых) систем во многом зависит от достигнутого уровня вычислительной техники. Так, посадка человека на Луну стала возможной благодаря развитию в равной мере как ракетной, так и вычислительной техники. Возможности современной вычислительной техники позволяют уяснить многие аспекты поведения довольно сложных молекул и точно предсказать свойства простейших молекул. Однако они не позволяют точно предсказать свойства больших молекул, представляющих интерес для химиков. Важно, однако, понять, что ограниченность вычислительных возможностей не означает, что фундаментальные концепции волновой механики неадекватны или что ее уравнения неверны.

Время зарождения волновой механики можно отнести к 1924 г., когда де Бройль постулировал, что частицы материи должны проявлять волновые свойства, или к 1926 г., когда Шрёдингер ввел уравнение для описания этих свойств. Сама концепция волновой механики, однако, появилась гораздо раньше; ее можно связать с работой Планка 1900 г. Пытаясь объяснить распределение энергии как функции частоты излучения, испускаемого так называемым черным телом, Планк высказал гипотезу о том, что атомные осцилляторы в равновесии с электромагнитным излучением могут испускать и поглощать энергию

только дискретными количествами — квантами. Следуя этой гипотезе, объяснившей имевшиеся экспериментальные результаты, физики сначала развили «старую» квантовую механику, которую связывают с боровской моделью атома, и затем «новую» квантовую механику, которую ассоциируют в основном с работами Гейзенберга. В этой книге нет нужды детально рассматривать сущность гейзенберговского подхода к квантовой механике, однако, возможно, стоит упомянуть, что, как показал в 1930 г. Дирак, математические подходы волновой и квантовой механики эквивалентны. Однако нельзя сказать, что их одинаково просто применять.

РевOLUTIONИОННЫЙ постулат де Бройля получил прямое экспериментальное подтверждение в 1927 г. в работе Девиссона и Джермера. Они показали, что моноэнергетические электроны при рассеянии на кристаллической пленке никеля дают дифракционную картину, подобную той, которая возникает при рассеянии рентгеновских лучей. Аналогичные эксперименты были проведены независимо и Дж. П. Томсоном. Позднее Штерн наблюдал дифракционную картину при отражении пучков более тяжелых частиц ( $H_2$ , He и др.) от поверхности кристаллов. Эти эксперименты с большой точностью подтвердили данное де Бройлем выражение для длины волны волн материи. Это выражение будет рассмотрено в следующем разделе.

Оглядываясь назад, можно сказать, что постулат де Бройля не был уж столь смелым шагом, поскольку он в значительной мере был предопределен достигнутым к тому времени уровнем знаний о природе света или электромагнитного излучения. Поэтому целесообразно сделать небольшое отступление, посвященное природе света.

## 2.2. Корпускулярно-волновой дуализм света

В течение нескольких веков удовлетворительное научное описание света представляло собой сложнейшую задачу для физиков. В XVII в. между школами Ньютона и Гюйгенса велась ожесточенная полемика относительно того, является ли свет потоком частиц или волной.

Тот факт, что свет распространяется по прямой, отражается, преломляется и обладает количеством движения, заставляет предположить, что свет представляет собой поток частиц (корпускулярная модель света). Однако явления дифракции и интерференции находят наиболее естественное объяснение в волновой модели света. В то время, когда была предложена квантовая теория, волновая модель доминировала, так как то, что было известно относительно корпускулярного поведения света, большей частью удавалось объяснить на основе волновой модели,



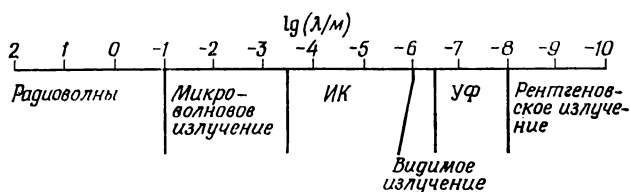


Рис. 2.1. Спектр электромагнитных волн.

хотя среда, в которой происходит распространение волны — «эфир», казалась весьма неопределенной.

Видимый свет, как и рентгеновские, инфракрасные и ультрафиолетовые лучи, является электромагнитным излучением. Скорость света в вакууме постоянна ( $3 \cdot 10^8$  м·с<sup>-1</sup>) и не зависит от его частоты  $\nu$  или длины волны  $\lambda$ . На рис. 2.1 показана часть электромагнитного спектра, представляющая наибольший интерес в современных исследованиях, и приведены принятые названия для разных областей длин волн. Отметим, что видимый свет составляет лишь очень узкую полосу всего спектра.

Слово *электромагнитное* употребляют для описания этого излучения потому, что на языке волн ему соответствуют электрические и магнитные поля, изменяющиеся с частотой излучения. Свет поглощается или рассеивается веществом либо посредством взаимодействия его электрического поля с электрическими зарядами атомных частиц, либо посредством взаимодействия его магнитного поля с магнитными моментами атомных частиц. Первое из двух названных взаимодействий намного сильнее, поэтому в данной книге при рассмотрении поглощения света веществом будем учитывать только электрическое взаимодействие.

В последние годы XIX в. ведущее положение волновой модели света было поколеблено экспериментами, показавшими, что облучение светом металлических поверхностей вызывает испускание электронов. Этот так называемый *фотоэффект* оказал не только большое влияние на развитие квантовой теории, но, как будет видно в гл. 5, превратился в последние годы в важное средство исследования электронных энергий молекул.

Важность фотоэффекта стала очевидной, когда Ленард в 1902 г. опубликовал свое исследование, посвященное взаимосвязи между частотой и интенсивностью света, с одной стороны, и числом и кинетической энергией испускаемых электронов, — с другой \*. Рис. 2.2 иллюстрирует взаимосвязь между частотой и кинетической энергией, приходящейся на один электрон. Пока

\* Приоритет в экспериментальном исследовании законов фотоэффекта принадлежит русскому ученому А. Г. Столетову (1888 г.). — *Прим. перев.*

частота света меньше значения, характерного для данного металла, электроны вообще не испускаются; выше этой частоты число испускаемых электронов быстро возрастает и затем выходит на постоянное значение, причем кинетическая энергия электронов растет линейно с увеличением частоты  $\nu$ , однако их число остается неизменным; число вылетающих электронов зависит от интенсивности света, но не зависит от его частоты.

Эти результаты нельзя объяснить на основе волнового описания света, согласно которому увеличение интенсивности должно было бы привести к увеличению амплитуды электрического поля и, следовательно, к увеличению энергии испускаемых электронов. Кроме того, необъясненным остается низкочастотный порог для испускания электронов. С точки зрения волновой теории скорее следовало бы ожидать порогового поведения при малых интенсивностях. Но, как будет показано ниже, корпускулярная модель света дает естественное объяснение этих результатов.

В 1905 г. Эйнштейн обобщил гипотезу Планка (разд. 2.1) о том, что атомные осцилляторы могут поглощать или испускать энергию только дискретными квантами, предположив, что само излучение состоит из неделимых квантов или фотонов. Энергия, связанная с отдельным фотоном, должна быть пропорциональна частоте света, поскольку энергия пучка постоянной интенсивности пропорциональна частоте света. Оказалось, что коэффициент пропорциональности, связывающий энергию фотона с его частотой, был уже введен ранее Планком в его теории. Эту постоянную обозначают символом  $h$ . Наряду с зарядом электрона и скоростью света она представляет собой одну из фундаментальных физических постоянных, имеет размерность энергия  $\times$  время и значение, равное  $6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж  $\cdot$  с. Соотношение

$$E = h\nu \quad (2.1)$$

обычно называют соотношением Планка — Эйнштейна.

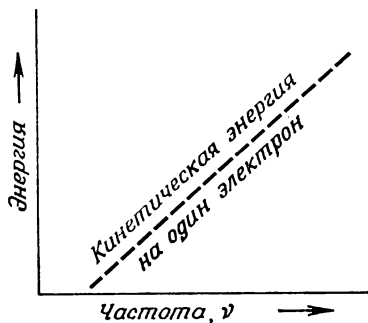


Рис. 2.2. Соотношение между кинетической энергией электронов, испускаемых поверхностью металла, и частотой падающего на нее света.

Корпускулярная интерпретация фотоэффекта очевидна. Каждый фотон, поглощаемый металлом, может вызвать испускание одного электрона при условии, что энергия фотона, переданная электрону, достаточна, чтобы электрон мог покинуть поверхность металла. С увеличением интенсивности света возрастает число фотонов, но не их энергия. Это приводит к увеличению числа испускаемых электронов, при этом их энергия остается неизменной.

Помня, что, по Эйнштейну, энергия падающего фотона равна  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота падающего света, и что кинетическая энергия вылетающего электрона равна  $\frac{1}{2}mv^2$ , где  $m$  — масса электрона и  $v$  — его скорость, уравнение сохранения энергии для рассматриваемого эксперимента можно представить в виде

$$h\nu = A + \frac{1}{2}mv^2, \quad (2.2)$$

где  $A$  — энергия, характерная для поверхности данного металла. В течение ряда лет это соотношение давало наилучший метод для определения численного значения постоянной Планка.

Указанная интерпретация фотоэффекта учитывает как волновые, так и корпускулярные свойства света. В настоящее время принято считать, что свет имеет двойственную корпускулярно-волновую природу и что для каждого эксперимента следует пользоваться той моделью, которая приводит к более простой интерпретации. Так, комптоновское рассеяние рентгеновских лучей на электронах в твердом теле удобнее рассматривать как столкновение двух частиц: фотона и электрона. Здесь нет противоречия: свет есть свет, и только из соображений удобства здесь используются такие привычные понятия, как волна и частица.

Важным аспектом рассмотрения эффекта Комптона является учет сохранения импульса сталкивающихся частиц. Однако как может фотон, не имеющий массы, обладать импульсом? Кроме того, при записи энергии фотона в уравнении (2.2) в виде  $h\nu$  был полностью обойден молчанием вопрос о форме этой энергии. Если фотон имеет импульс, не может ли он также обладать кинетической энергией? То обстоятельство, что фотон обладает импульсом, но не имеет массы, можно понять на основе теории относительности. В общем случае для частицы с массой покоя  $m_0$  импульс равен

$$p = c^{-1} \sqrt{E^2 - m_0^2 c^4}. \quad (2.3)$$

Поэтому для фотона с нулевой массой покоя

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (2.4)$$

Постулируя, что частицы вещества должны обладать волновыми свойствами, де Бройль применил уравнение (2.4) не только к фотонам, но и к волнам материи. Несмотря на то что постулат де Бройля на первый взгляд устанавливает тесную аналогию между светом и веществом, не следует упускать из виду существенную разницу между ними, состоящую в том, что частицы вещества имеют массу покоя, а фотоны нет. Учитывая эту оговорку, можно теперь перейти к рассмотрению уравнения, которое описывает волны материи.

### 2.3. Уравнение Шрёдингера

Обсуждение основ механики обычно начинают с введения ряда определений. Так, силу определяют как скорость изменения импульса. Такой подход, однако, в некоторой степени маскирует тот факт, что это определение по сути является постулатом, который принят, потому что он приводит к результатам, согласующимся с измерениями движения макроскопических тел. Точно так же невозможно строго логически вывести уравнение, описывающее волны вещества. Как и для любого другого фундаментального уравнения физики, это уравнение должно быть таким, чтобы результаты, полученные на его основе, находились в согласии с экспериментом. В данном случае можно или вывести уравнение, исходя из определенных постулатов, или рассуждать по аналогии с другими ранее установленными принципами физики. Примем второй подход. Метод вывода уравнений квантовой механики, принятый в данной книге, не самый элегантный и общий, однако он достаточно прост и вполне удовлетворяет целям книги.

Сформулируем основные требования к искомому уравнению. Прежде всего это волновое уравнение, и поэтому можно думать, что оно обладает по крайней мере некоторыми свойствами обычных волновых уравнений, описывающих, например, колебания струны скрипки. В данной книге рассматриваются в основном характеристики систем, не зависящие от времени. Будем исследовать допустимые уровни энергии атома или молекулы, игнорируя то обстоятельство, что вследствие испускания излучения или других процессов, меняющих энергию, уровень может существовать лишь короткое время. Таким образом, искомое уравнение не будет содержать времени. В частности, в него не будут входить производные по времени (в противоположность широко известному математическому описанию волнового движения таких систем, как струна скрипки). Однако следует ожидать, что те величины, которые входили бы в классическое рассмотрение — кинетическая энергия частиц, отталкивание частиц с одноименными зарядами и притяжение с разноименными — должны

иметь свои аналоги и при волновом описании. Наконец, соответственно сказанному ранее можно думать, что определенную роль в выводе уравнения для волн материи сыграет соотношение де Бройля [см. уравнение (2.4)].

Запишем общее выражение для волны интересующего нас типа, ограничиваясь для простоты волновым движением только вдоль одной координатной оси. Отметим, что волна стационарна, т. е. для рассматриваемого волнового движения положения узлов не меняются со временем. Можно наглядно представить себе, что искомое выражение описывает, например, относительную величину амплитуды отклонения точек вдоль колеблющейся струны скрипки от положения равновесия в определенный момент времени (заметим, что эти относительные амплитуды сами по себе не зависят от времени); в действительности оно имеет гораздо большую область применимости. Выражение, о котором идет речь, имеет вид

$$y(x) = A \sin \frac{2\pi x}{\lambda}, \quad (2.5)$$

где  $x$  — координата точки на оси, вдоль которой происходит волновое движение с длиной волны  $\lambda$ . Относительная амплитуда волны в точке  $x$  определяется функцией  $y(x)$ . Поскольку максимальное значение величины  $\sin(2\pi x/\lambda)$  равно 1, то  $A$  представляет собой амплитуду колебания. Будем называть функцию типа  $y(x)$  *волновой функцией*. В выражении (2.5) начало отсчета по оси  $x$  выбрано так, что оно совпадает с одним из узлов волны, например с одним из концов струны скрипки. Можно было бы выбрать более общее начало отсчета, но это привело бы лишь к появлению аддитивной постоянной в правой части уравнения (2.5). Взяв вторую производную по  $x$  от обеих частей равенства (2.5), получим следующее дифференциальное уравнение для  $y(x)$ :

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{4\pi^2 A}{\lambda^2} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (2.6)$$

или

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} y. \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) имеет бесконечное количество решений типа (2.5). Это связано, во-первых, с тем, что уравнение (2.7) не накладывает никаких ограничений на  $A$ , так что эта величина может принимать бесконечное число значений. Во-вторых, уравнение (2.7) не ограничивает каким-либо образом допустимые значения  $\lambda$ . В-третьих, это уравнение имеет более общее решение, чем (2.5):

$$y(x) = A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (x + \varphi), \quad (2.8)$$



где  $\varphi$  — фаза, которая может принимать любые значения. Однако этот произвол можем устранить, потребовав, чтобы  $y(0) = 0$ , так что

$$A \sin \frac{2\pi}{\lambda} (0 + \varphi) = 0. \quad (2.9)$$

Отсюда следует, что  $\varphi$  можно считать равным 0, как в формуле (2.5).

Аналогичным образом можно ограничить бесконечное число допустимых значений  $\lambda$ , задав относительную амплитуду в какой-либо другой точке вдоль оси  $x$ . Проще всего добиться этого, потребовав, чтобы при каком-либо конкретном значении  $x$ , например  $l$ , волна имела узел, т. е.  $y(l) = 0$ . Общее решение уравнения

$$y(l) = A \sin \frac{2\pi l}{\lambda} = 0 \quad (2.10)$$

есть

$$\frac{2\pi l}{\lambda} = n\pi, \quad (2.11)$$

где  $n$  — целое число. Отсюда следует, что

$$\lambda = \frac{2l}{n}. \quad (2.12)$$

Таким образом, фиксируя концы струны скрипки и требуя, чтобы эти точки были узловыми, можно наложить ограничения на те длины волн, которые могут быть возбуждены в скрипке при игре на ней. Назовем требования, которые накладывают ограничения на вид волновой функции, *граничными условиями*. Граничные условия играют важную роль в квантовой механике, поскольку, как будет видно из дальнейшего, они являются причиной квантования энергии: квантование аналогично требованию целочисленности  $n$  в уравнениях (2.11) и (2.12).

Уравнению (2.7) и его решению было уделено столько внимания потому, что физическая картина волн материи, к описанию которой мы переходим, очень близка к рассмотренному случаю колебания струны. Уравнение для волн материи можно получить, просто заменив длину волны  $\lambda$  в уравнении (2.7) импульсом  $p$ , пользуясь соотношением де Бройля (2.4). Для одной частицы, движущейся в одномерном пространстве  $x$  с импульсом  $p_x$ , волновая функция [которая по традиции обозначается греческой буквой  $\psi$ ] удовлетворяет уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{h^2} p_x^2 \psi. \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) еще не имеет той формы, которая позволила бы непосредственно определять уровни энергии системы, так как

оно не содержит никакой информации о силах, действующих на частицу. Сила определяется как производная от потенциальной энергии, поэтому необходимо ввести в уравнение (2.13) какую-либо функцию потенциальной энергии. Импульс частицы связан с ее кинетической энергией  $T$  соотношением

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.14)$$

где  $m$  — масса частицы. Кинетическая энергия есть разность между полной энергией  $E$  и потенциальной энергией  $V$

$$T = E - V, \quad (2.15)$$

Поэтому импульс в (2.13) можно заменить в соответствии с формулой

$$p_x^2 = 2m(E - V), \quad (2.16)$$

что приводит к уравнению

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi, \quad (2.17)$$

которое после преобразования принимает вид

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi. \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) и есть уравнение Шрёдингера для частицы, движущейся в одном измерении в потенциале  $V$ . Для дальнейшего необходимо обобщить это уравнение для трехмерного пространства и на случай многих частиц. Обобщение на случай трех измерений можно осуществить, полагая  $\psi$  функцией трех декартовых координат и заменяя полные производные в уравнении (2.17) соответствующими частными производными, что приводит к уравнению

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) + V\psi = E\psi. \quad (2.19)$$

Уравнение (2.19) можно записать в более компактном виде

$$\mathcal{H}\psi = E\psi, \quad (2.20)$$

где  $\mathcal{H}$  определяется соотношением

$$\mathcal{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad (2.21)$$

и по причинам, которые скоро станут ясны, называется *гамильтонианом* системы. Заметим, что поскольку  $\mathcal{H}$  содержит дифференциальные операторы  $\partial^2/\partial x^2$  и т. д., сокращать на  $\psi$  в обеих частях уравнения (2.20) бессмысленно.

Установив, что общая структура уравнения Шрёдингера для атомной частицы определяется уравнением (2.20), нетрудно найти вид уравнения Шрёдингера для любого числа частиц по аналогии с соответствующими уравнениями, описывающими движение частиц в классической механике.

## 2.4. Гамильтониан

Поскольку результаты применения уравнений квантовой механики для описания движения тяжелых частиц должны совпадать с результатами, полученными из уравнений классической механики, то должна существовать связь между уравнениями, описывающими движение атомных (квантовых) частиц, и уравнениями, описывающими движение тяжелых (классических) частиц. Эта идея, впервые высказанная Бором, лежит в основе так называемого *принципа соответствия*.

В классической механике полную энергию системы, выраженную через координаты и импульсы всех частиц, называют функцией Гамильтона \*.

Для частицы с массой  $m$ , движущейся в поле с потенциалом  $V$ , зависящим от положения частицы, функция Гамильтона имеет вид

$$\mathcal{H}_f = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z). \quad (2.22)$$

Согласно формуле (2.1), первый член здесь представляет кинетическую энергию. Можно установить соответствие между функцией Гамильтона (2.22) и оператором Гамильтона  $\mathcal{H}$  [уравнение (2.21)], положив

$$p_x \rightarrow -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.23)$$

или

$$p_x^2 \rightarrow -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (2.24)$$

---

\* Гамильтон родился в г. Дублине в 1805 г. Согласно «Словарю национальной биографии», в возрасте 12 лет он изучил древнееврейский, латинский, греческий и четыре основных западноевропейских языка и был знаком также с древнесирийским, персидским, арабским, с санскритом, хиндустани и малайским языками. Выбор языков был обусловлен намерением его отца добиться для сына места клерка в Ост-Индской компании. В математике он был, по-видимому, самоучкой. В 1823 г. он стал студентом Тринити-колледжа в Дублине и был лучшим на всех экзаменах и по всем предметам. В 1824 г., будучи лишь студентом второго курса, он представил Королевской ирландской академии работу, посвященную каустикам (поверхностям, образуемым сфокусированными пучками света). В 1827 г. он был назначен профессором астрономии и директором обсерватории, а вскоре также Королевским астрономом Ирландии.

Как оказалось, соотношение (2.23) дает общее правило для построения квантовомеханического гамильтониана любого числа частиц по соответствующей функции Гамильтона. Именно благодаря этой связи уравнение Шрёдингера можно представить в виде уравнения (2.20), а оператор  $\mathcal{H}$  назвать гамильтонианом. Так, для совокупности частиц  $i$  с массами  $m_i$ , находящихся в поле с потенциалом  $V$ , зависящим от относительного положения частиц, функция Гамильтона имеет вид

$$\mathcal{H}_i = \sum_i \frac{1}{2m_i} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + V(x_i, y_i, z_i). \quad (2.25)$$

Здесь учтено, что полная кинетическая энергия является суммой кинетических энергий всех частиц. Соответствующий многочастичный гамильтониан получается из (2.25) при помощи замены (2.24):

$$\mathcal{H} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V(x_i, y_i, z_i). \quad (2.26)$$

Уравнение Шрёдингера для такой системы имеет вид

$$\mathcal{H}\psi = E\psi. \quad (2.27)$$

Решения  $\psi$  этого уравнения называются *собственными функциями*  $\mathcal{H}$ , а соответствующие энергии  $E$  — *собственными значениями*.

## 2.5. Физический смысл волновой функции

Несомненно, что волновая функция  $\psi$ , представляющая собой амплитуду волны соответствующей частицы в трехмерном пространстве, является важной величиной. Но какова ее связь с наблюдаемыми свойствами частицы? Переход от классической, корпускулярной, картины к волновой [т. е. переход от уравнения (2.16) к уравнению (2.18)], не дает еще ответа на этот вопрос. Некоторое представление о характере этой связи можно получить из рассмотрения волновой природы света. Предположим, что пучок монохроматического света падает на две узкие, близко расположенные щели. Если одну из щелей закрыть, часть пучка пройдет через открытую щель, которая сама действует как вторичный источник излучения, и осветит экран, помещенный за щелью. Если теперь закрыть эту щель и открыть другую, то на экране будет наблюдаться аналогичная картина освещенности. Как изменится освещенность экрана, если оставить обе щели открытыми? Хорошо известно, что на экране будет наблюдаться интерференционная картина. Для описания этого эффекта необходимо сложить волновые ампли-

туды от каждой щели, что приведет к их усилению в случае одинаковых фаз и к ослаблению, если их фазы противоположны. Интенсивность света и, следовательно, распределение плотности энергии на экране даются *квадратом* суммы волновых амплитуд от обеих щелей: эта плотность энергии всегда должна быть положительна.

Аналогична интерпретация и других явлений, связанных с волновым движением. Поэтому естественно попытаться установить связь между наблюдаемыми физическими величинами и *квадратами* волновых функций, являющихся решениями уравнения Шрёдингера. В частности, необходимо дать физическую интерпретацию связи между  $\psi^2$  — непрерывной «облакоподобной» функцией\*, размазанной в пространстве, и положением частицы. Эта интерпретация была дана Борном в 1928 г. и в настоящее время общепринята. Борн предположил, что  $\psi^2$  следует рассматривать как *распределение вероятности* для частицы, так что вероятность нахождения частицы в малом объеме пространства пропорциональна  $\psi^2 dv$ . Коэффициент пропорциональности можно найти, если учесть, что вероятность нахождения частицы где-либо в пространстве равна 1, т. е. интеграл от плотности вероятности по всему пространству должен быть равен

$$\int \psi^2 dv = 1. \quad (2.28)$$

Выражение (2.28) называют условием *нормировки* волновой функции. Из уравнения (2.27) можно видеть, что энергия частицы не зависит от выбора нормировки. Если  $\psi$  — решение уравнения (2.27), то  $k\psi$  (где  $k$  — произвольная постоянная) также будет решением этого уравнения. Если имеется ненормированное решение уравнения (2.27), его легко можно нормировать, умножив на постоянную  $N$ , определяемую соотношением

$$N^{-2} = \int \psi^2 dv. \quad (2.29)$$

Следует помнить, что интерпретация  $\psi^2 dv$  как распределение вероятности означает, что нельзя точно указать, где находится частица в данный момент времени. Ограничение точности измерений некоторых физических величин, не связанное с точностью приборов, составляет фундаментальный принцип квантовой механики, хотя это и не следует непосредственно из выкладок настоящей главы. Одна из таких величин — положение электрона (или любой другой частицы). Физическое объяснение

---

\* Или  $\psi^*\psi$ , если  $\psi$  — комплексная величина, как это и бывает в ряде случаев. В данной книге, если нет особого пояснения, функции  $\psi$  считаются действительными.

этих ограничений достаточно простое. Чтобы определить положение электрона (предполагаемого неподвижным), следует заставить его провзаимодействовать с какой-либо другой частицей (например, фотоном) и затем детектировать фотон. В результате столкновения часть импульса фотона будет передана электрону, и, таким образом, наблюдение фотона даст информацию лишь о том, где электрон находился в момент столкновения (некоторое время назад) с фотоном, но не где он находится в данный момент (в момент детектирования фотона). В действительности подобное рассмотрение несколько упрощает проблему, поскольку одно такое измерение еще недостаточно для однозначной локализации точки в пространстве. Но что уже ясно, так это то, что в данном примере неопределенность положения частицы и изменение импульса (и поэтому его неопределенность) связаны между собой.

Взаимная и одновременная неопределенность в положении и импульсе атомных частиц — неотъемлемая часть квантовой механики. Впервые это было явно высказано в 1927 г. Гейзенбергом в его знаменитом *принципе неопределенности*. Он доказал, что произведение минимальных неточностей в положении частицы и ее импульсе есть величина порядка постоянной Планка  $h$ .

В свое время велась большая философская дискуссия о том, является ли принцип неопределенности внутренне присущим природе или он возникает лишь как следствие несовершенства измерений свойств физических объектов. Эйнштейн придерживался второй точки зрения. Такие рассуждения носят чисто философский характер. В данной книге рассмотрены лишь те свойства атомных и молекулярных структур, которые можно определить в результате измерений, проводимых над этими системами. Тогда достаточно знать, что теория полностью учитывает принцип неопределенности. В частности, волновая функция, будучи непрерывной функцией в трехмерном пространстве, дает полную информацию о всех физических свойствах частицы, доступных экспериментальному наблюдению.



## Атомные орбитали

## 3.1. Уравнение Шрёдингера для атома водорода

Волновые функции, представляющие собой решения уравнения Шрёдингера для атомов и молекул, вообще говоря, чрезвычайно сложны. Из выражения (2.26) видно, что уравнение Шрёдингера содержит суммы по всем частицам системы, и поэтому в результате решения этого уравнения получим волновую функцию  $\psi$ , зависящую от координат всех частиц. Даже если бы был известен вид этих функций, он не представил бы большого интереса. Зная квадрат волновой функции  $\psi^2(x_i, y_i, z_i)$ , можно определить вероятности нахождения частицы 1\* в точке с координатами  $x_1, y_1, z_1$ , частицы 2 в точке с координатами  $x_2, y_2, z_2$  и т. д. Однако не существует физического измерения для проверки такого распределения вероятностей. Распределение, которое можно проверить экспериментально, — это пространственное распределение суммарного заряда молекулы. Другими словами, основной интерес представляют распределения вероятностей в реальном трехмерном пространстве, а не в абстрактном  $3n$ -мерном пространстве для  $n$  частиц.

Не существует точной связи между полной  $n$ -частичной волновой функцией и волновыми функциями для каждой частицы, но существует, как будет видно далее, приближенная связь. На этой приближенной связи основана теория электронного распределения и энергий атомов и молекул. В данной книге не придется выходить за рамки подобного приближения. Другими словами, будут рассмотрены прежде всего одночастичные волновые функции и метод построения из них приближенных многочастичных волновых функций.

Для полного описания свойств молекул необходимо знать волновые функции как электронов, так и ядер. В гл. 5 будет показано, что поскольку ядра в несколько тысяч раз тяжелее электронов, они движутся в молекуле медленнее электронов и можно получить электронные волновые функции, предполагая, что ядра неподвижны. В атомах имеется лишь одно ядро, поэтому интересно только положение электронов относительно этого ядра. В атомах одноэлектронные волновые функции,

---

\* Или более точно вероятность того, что частица 1 находится между  $x_1 + dx_1, y_1$  и  $y_1 + dy_1$  и т. д.

характеризующие положения электронов, называют *атомными орбиталями*.

В дальнейших главах будут рассмотрены одноэлектронные волновые функции в молекулах, называемые *молекулярными орбиталями*, и станет заметным большое сходство между атомными и молекулярными орбиталями.

Атомы или молекулы (или их ионы), имеющие лишь один электрон, в смысле решения уравнения Шрёдингера, очевидно, относятся к особой категории, поскольку орбитальные волновые функции являются одновременно и полными электронными волновыми функциями. Для таких систем уравнение Шрёдингера можно решить точно. Несмотря на то что для химиков подобные одноэлектронные системы сами по себе не представляют большого интереса, они важны потому, что орбитали многоэлектронных систем во многом подобны орбиталям одноэлектронных. Поэтому целесообразно начать изучение атомных орбиталей с рассмотрения точно решаемой задачи, а именно с нахождения волновых функций для электрона в атоме водорода. Задачу решения уравнения Шрёдингера для электронов в атоме или молекуле можно упростить путем разумного выбора координатной системы, определяющей положение электронов относительно ядер. Для изолированного атома, не подверженного влиянию внешних полей, все направления в пространстве эквивалентны. Можно ожидать, что при фиксированном расстоянии  $r$  от ядра, т. е. на поверхности сферы радиуса  $r$ , электронная плотность однородна. Однако для различных  $r$  электронная плотность будет различна. Поэтому разумно выбрать не обычную декартову систему координат  $x, y, z$ , а систему, в которой одной из координат является  $r$ . Такая координатная

система определяется набором величин  $(r, \vartheta, \varphi)$ , известных как сферические координаты. Углы  $\vartheta$  и  $\varphi$  определяют положение на поверхности сферы радиуса  $r$ .

Сферические координаты приведены на рис. 3.1 и связаны с декартовыми координатами следующими соотношениями:

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad (3.1)$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (3.2)$$

$$z = r \cos \vartheta. \quad (3.3)$$

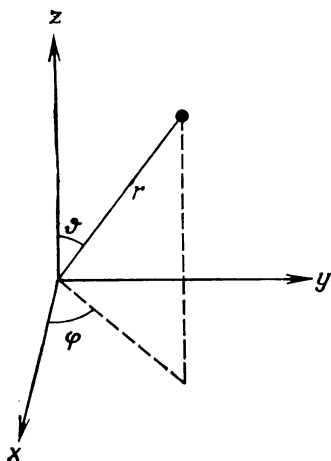


Рис. 3.1. Сферические координаты и их связь с декартовыми координатами.

Для суммы квадратов координат получим

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2. \quad (3.4)$$

Из рис. 3.1 видно, что полярные углы  $\vartheta$  и  $\varphi$  отсчитываются от оси  $z$  и соответственно в плоскости  $xy$ . Для атомов в свободном пространстве выбор осей произволен. Поэтому решения уравнения Шрёдингера должны быть таковы, что если не сами одноэлектронные волновые функции, то по крайней мере физические свойства электронов не должны зависеть от выбора осей.

Преимущество сферических координат по сравнению с декартовыми становится очевидным, если выписать явный вид уравнения Шрёдингера для атома водорода в обеих системах координат. Потенциальная энергия электрона, движущегося в поле ядра, в декартовой системе координат имеет вид

$$V = - \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}. \quad (3.5)$$

Здесь потенциал определен в системе единиц СИ, в которой  $-e$  — заряд электрона,  $e$  — заряд протона,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Подставляя выражение (3.5) в уравнение Шрёдингера (2.18), получим

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}} \right) \psi = E\psi, \quad (3.6)$$

где  $m$  — масса электрона\*.

Кинетическая энергия в гамильтониане имеет весьма простой вид суммы членов, содержащих порознь  $x$ ,  $y$  и  $z$ , потенциальная энергия — довольно сложная функция трех координат.

В сферической системе координат выражение потенциальной энергии принимает более простой вид:

$$V = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}. \quad (3.7)$$

Часть гамильтониана, отвечающую кинетической энергии, можно преобразовать от декартовых координат к сферическим на основе стандартных правил замены переменных при вычислении частных производных. Соответствующие выкладки не

---

\* Строго говоря, под  $m$  следовало бы понимать приведенную массу электрона и протона, равную  $m_e m_p / (m_e + m_p)$ .

трудны, но довольно громоздки. Поэтому приведем лишь окончательный результат:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \right]. \quad (3.8)$$

Уравнение Шрёдингера для атома водорода в сферических координатах принимает вид

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi m r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) \right] - \\ - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{r} \psi = E \psi, \quad (3.9)$$

что после умножения на  $[-8\pi^2 m r^2 / \hbar^2]$  дает

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{2\pi m e^2 r}{\hbar^2} \psi = - \frac{8\pi^2 m r^2}{\hbar^2} E \psi. \quad (3.10)$$

Несмотря на то что члены этого уравнения, содержащие производные, выглядят более громоздко, чем в (3.6), решать это уравнение много удобнее, так как каждый член в нем является функцией либо только  $r$ , либо только углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ . Вследствие этого удастся показать, что решения уравнения (3.10) можно записать в виде произведения функции, зависящей только от  $r$ , и функции, зависящей только от  $\vartheta$  и  $\varphi$ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi). \quad (3.11)$$

Если это выражение подставить в (3.10), то получим вместо одного дифференциального уравнения с тремя переменными два отдельных дифференциальных уравнения, одно по переменной  $r$ , другое по переменным  $\vartheta$  и  $\varphi$ . Далее удастся показать, что функцию  $Y$  можно записать в виде произведения функций, зависящих порознь от  $\vartheta$  и  $\varphi$

$$Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi), \quad (3.12)$$

и что  $\Theta$  и  $\Phi$  — решения отдельных уравнений по одной переменной. Все три обыкновенных дифференциальных уравнения для функций  $R(r)$ ,  $\Theta(\vartheta)$ ,  $\Phi(\varphi)$  легко решаются. Здесь не будет приведен ни детальный вид дифференциальных уравнений, ни их решения. И то, и другое можно найти в книгах, написанных на более высоком математическом уровне. Однако здесь будет тщательно исследовано поведение функций  $R$  и  $Y$ , определяющих решения (орбитали) для атома водорода.

### 3.2. Форма атомных орбиталей

Разделение переменных, проведенное в уравнении (3.11), позволяет рассмотреть порознь зависимость атомных орбиталей от расстояния электрона до ядра ( $r$ ) и их зависимость от угловых переменных  $Y(\vartheta, \varphi)$ . Можно сказать, что функции  $Y$  определяют «форму» орбиталей.

Функции  $Y$  называют *сферическими гармониками*. Они часто встречаются в задачах физики, включающих центральные поля, т. е. поля, в которых потенциал зависит только от расстояния до центра. Так, они описывают колебания полой сферы. Все сферические гармоники можно построить из простых произведений синусов и косинусов углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ . Это почти очевидно, так как функции, описывающие колебания сферической полости, должны быть периодичны, т. е. не должны меняться при полном обороте вокруг сферы (например, тогда, когда  $\vartheta$  переходит в  $\vartheta + 2\pi$ ). Такому условию удовлетворяют тригонометрические функции. Если теперь потребовать, чтобы волновые функции были конечны (поэтому, например,  $\operatorname{tg} \vartheta$  не является допустимой функцией), то ясно, что в качестве допустимых останутся лишь функции, которые можно выразить полиномами по степеням  $\sin$  и  $\cos$  углов  $\vartheta$  и  $\varphi$ .

Для волновых функций в задаче о движении в центральном поле условия периодичности на сфере играют ту же роль, что и граничные условия закрепленных концов для колеблющейся струны. Таким образом, на форму полиномов, описывающих сферические гармоники, накладываются условия, аналогичные условию (2.12), налагаемому на длины волн колебаний натянутой струны.

Функции  $Y$  можно разбить на группы, каждая из которых характеризуется целым числом  $l$ . Это число представляет собой число нулей функции  $\Theta(\vartheta)$  в области  $0 \leq \vartheta < \pi$ . Нули располагаются на узловых плоскостях, проходящих через начало отсчета (ядро атома).

Функция, не имеющая узловых плоскостей ( $l = 0$ ), сферически симметрична, т. е.  $Y(l = 0)$  представляет собой постоянную. Исторически атомные орбитали с такой угловой функцией получили название *s-орбиталей*.

Существуют три сферические гармоники, каждая из которых имеет одну узловую плоскость ( $l = 1$ ). Они имеют следующий вид:

$$Y(l = 1) = \begin{cases} \sin \vartheta \cos \varphi, & (3.13) \\ \sin \vartheta \sin \varphi, & (3.14) \\ \cos \vartheta. & (3.15) \end{cases}$$

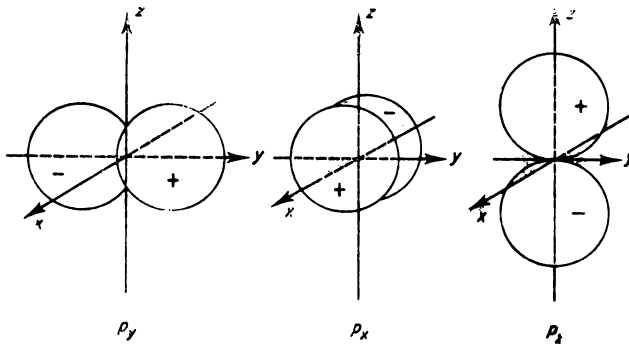
Атомные орбитали, имеющие такую угловую зависимость, называют  $p$ -орбиталями. Как видно из уравнений (3.1)—(3.3), эти функции представляют собой проекции единичного радиус-вектора на оси  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Поэтому эти атомные орбитали обозначают  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Узловые плоскости для них  $yz$ ,  $zx$  и  $xy$  соответственно.

Может возникнуть вопрос, почему должно быть именно три функции с  $l = 1$ ? Порознь эти три функции не являются сферически-симметричными. Следовательно, электрон, имеющий одну из этих волновых функций, не обладает сферически-симметричным пространственным распределением. Однако свойства этих функций должны быть таковы, чтобы не противоречить уже отмеченному ранее факту, что для свободного атома отсутствует выделенное направление в пространстве. Три функции (3.13)—(3.15) удовлетворяют этому критерию. Электрон с волновой функцией  $p_x$  имеет распределение вероятности по сфере вида  $\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$ . Соответствующие распределения для  $p_y$  и  $p_z$  имеют вид  $\sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi$  и  $\cos^2 \vartheta$ . Для сферически-симметричного случая вероятность нахождения электрона в каждом из этих трех состояний одинакова, и поэтому результирующее распределение вероятности сферически-симметрично, так как

$$\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \cos^2 \vartheta = 1. \quad (3.16)$$

Как можно изобразить эти  $p$ -орбитали графически? Аналогия с колеблющейся сферой в данном случае не очень помогает, так как рассматриваемые функции не соответствуют смещениям из какого-либо положения равновесия. Простейшее графическое описание можно получить следующим образом. Рассмотрим  $p_z$ -орбиталь. Проведем совершенно произвольно через ядро ось  $z$  (если бы у нас имелось электрическое или магнитное поле, их направление удобно было бы принять за ось  $z$ ). Цель этого построения состоит в определении оси, от которой можно было бы отсчитывать угол  $\vartheta$  (см. рис. 3.1). Заметим, что функция  $p_z$  не зависит от угла  $\varphi$ . Теперь проведем линии, исходящие из ядра подобно колючкам обороняющегося дикобраза. Вдоль каждой радиальной линии отметим отрезок длиной, пропорциональной величине  $|\cos \vartheta|$  (так что углам  $\vartheta = 0$  и  $\vartheta = \pi$  соответствуют единичные отрезки). При этом окажется, что совокупность этих точек образует поверхность двух сфер, соприкасающихся с ядром. Наконец, пометим каждую сферу знаком (+ или —) в соответствии со знаком функции  $p_z$  (т. е.  $\cos \vartheta$ ) для этой сферы. Результат этой процедуры приведен на рис. 3.2.

Аналогичным образом можно построить функции  $p_x$  и  $p_y$  (проведя ось  $x$  через ядро перпендикулярно оси  $z$ ). Они выглядят так же, как  $p_z$ , но ориентированы в соответствии с их индексами вдоль осей  $x$  и  $y$ .

Рис. 3.2. Полярные диаграммы для  $p$ -орбиталей.

Значению  $l = 2$  отвечают пять сферических гармоник. Атомные орбитали, имеющие такую угловую зависимость, называются  $d$ -орбиталями. Их вид, конечно, сложнее, чем вид  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Принято  $d$ -орбиталям приписывать индексы декартовых координат, через которые они выражаются:

$$d_{z^2} \sim 3 \cos^2 \vartheta - 1, \quad (3.17)$$

$$d_{zx} \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi, \quad (3.18)$$

$$d_{yz} \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \varphi, \quad (3.19)$$

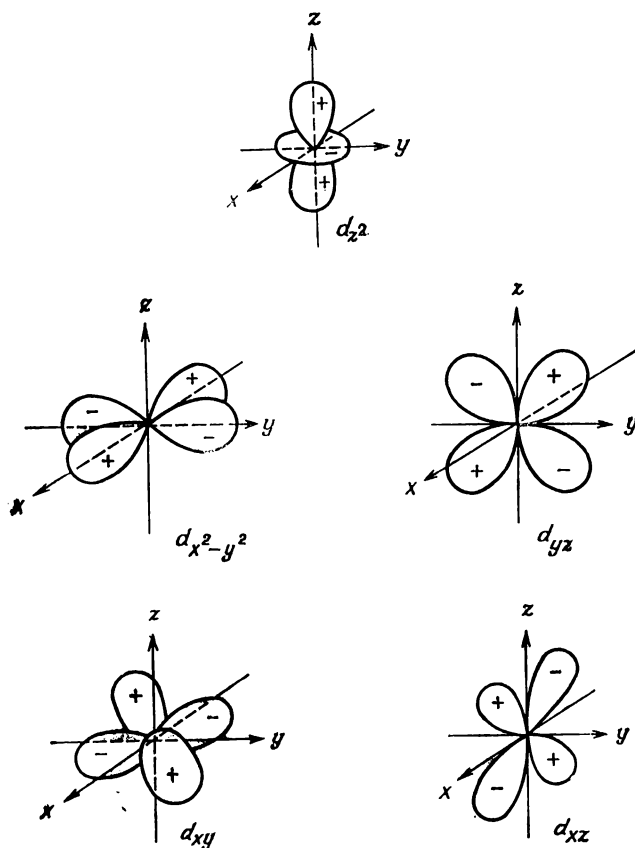
$$d_{x^2-y^2} \sim \sin^2 \vartheta \cos 2\varphi, \quad (3.20)$$

$$d_{xy} \sim \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi. \quad (3.21)$$

При помощи формул (3.1—3.3) нетрудно проверить, что, например,  $zx \sim \sin \vartheta \cos \vartheta \cos \varphi$ . Индекс  $z^2$  несколько выпадает из этого правила, точнее следовало бы написать  $3z^2 - r^2$ , однако запись  $d_{z^2}$  является общепринятым сокращением.

Изображения  $d$ -орбиталей, построенные тем же способом, что и изображения  $p$ -орбиталей, показаны на рис. 3.3. Орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{x^2-y^2}$  имеют одну и ту же форму, отличаясь лишь своей ориентацией в пространстве. Однако орбиталь  $d_{z^2}$  другой формы. Может показаться странным, что орбиталь  $d_{z^2}$  отличается от других орбиталей. Это объясняется тем, что удастся выбрать лишь пять разных независимых и не обладающих сферической симметрией квадратичных комбинаций декартовых координат ( $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$ ). Шестая комбинация  $x^2 + y^2 + z^2$  сферически-симметрична и поэтому не представляет  $d$ -орбиталь. Следовательно,  $x^2 - y^2$ ,  $y^2 - z^2$  и  $z^2 - x^2$  не есть три независимые  $d$ -орбитали. Любая из них может быть выражена



Рис. 3.3. Полярные диаграммы для  $d$ -орбиталей.

через две другие. Так (непосредственно выражая функции через декартовы координаты),

$$x^2 - y^2 = (x^2 - z^2) + (z^2 - y^2), \quad (3.22)$$

в то время как

$$(x^2 - y^2) - (x^2 - z^2) = 3z^2 - x^2 - y^2 - z^2 = 3z^2 - r^2 = „z^2“. \quad (3.23)$$

При обсуждении физического смысла волновой функции  $\psi$  было упомянуто, что она может быть комплексной и что в этом случае плотность вероятности есть произведение  $\psi$  на ее комплексно-сопряженное значение  $\psi^*$ . Это произведение всегда действительно.

Для атома иногда удобно пользоваться комплексной формой сферических гармоник, в которой  $\Phi$  имеет общий вид

$$\Phi = e^{\pm im\varphi}, \quad (3.24)$$

Это особенно удобно, если исследуется взаимодействие между атомами и внешними магнитными полями. Нетрудно объяснить существование комплексных форм решений уравнения Шрёдингера. В первую очередь учтем, что

$$e^{\pm im\varphi} = \cos m\varphi \pm i \sin m\varphi, \quad (3.25)$$

так что комплексные функции можно получить подходящей комбинацией действительных функций. Затем напомним, что стоячие волны для любой колеблющейся системы всегда можно представить в виде комбинации бегущих волн (и наоборот). Описанные выше действительные формы сферических гармоник суть стоячие волны. Их легко представить себе наглядно. Комплексные формы — это бегущие волны, и их представить себе труднее.

Из выражения (3.24) видно, что комплексные функции нумеруются параметром  $m$ . В соответствии с выражением (3.25) и тем обстоятельством, что действительная форма волновых функций включает только синусы или косинусы аргументов, кратных  $\varphi$ , параметр  $m$ , так же как и  $l$ , должен быть целочисленным. Эти целые числа называют *квантовыми числами*. На основе их взаимосвязи с аналогичными величинами в боровской теории атома  $l$  называют *азимутальным*, а  $m$  — *магнитным квантовыми числами*. Указанные квантовые числа записывают в качестве индексов угловой части атомных волновых функций

$$\Theta_{lm}(\vartheta) \Phi_m(\varphi). \quad (3.26)$$

Это значит, что существует набор функций  $\Phi_m$ , отличающихся значениями числа  $m$ , и набор функций  $\Theta_{lm}$ , различных для каждой пары чисел  $l$  и  $m$ . Допустимые значения  $m$  зависят от  $l$ : для данного  $l$  величина  $m$  принимает  $2l + 1$  значений

$$l, l-1, l-2, \dots, -l+1, -l. \quad (3.27)$$

Эти  $2l + 1$  орбитали имеют одну и ту же энергию, если только атом не помещен во внешнее электрическое или магнитное поле, которое нарушает сферическую симметрию задачи. Набор решений уравнения Шрёдингера, которые имеют одну и ту же энергию, называют *вырожденным* набором.

Если  $l = 0$ , то  $m$  может принимать только значение 0. Если  $l = 1$ , то  $m$  может иметь значения 1, 0,  $-1$ , что соответствует трем комплексным  $p$ -орбиталям. Если  $l = 2$ , то  $m$  равно 2, 1, 0,  $-1$ ,  $-2$ , и получаем набор из пяти комплексных  $d$ -орбиталей.

Для свободного атома  $s$ -орбитали не вырождены,  $p$ -орбитали трехкратно вырождены,  $d$ -орбитали пятикратно вырождены и т. д.

### 3.3. Радиальные волновые функции атома водорода

В то время как угловые свойства атомных орбиталей, которые были рассмотрены в предыдущем разделе, являются общими для орбиталей всех атомов, радиальные волновые функции  $R(r)$  [см. уравнение (3.11)] индивидуальны для каждого атома. Только в случае водорода или других одноэлектронных атомов ( $\text{He}^+$  и т. д.) радиальные функции  $R(r)$  могут быть точно представлены в виде простых аналитических функций. В других случаях они должны определяться численно или путем разложения в ряды. Однако радиальные функции для многоэлектронных атомов имеют много общего с функциями атома водорода, поэтому необходимо прежде всего определить радиальные функции атома водорода.

В данном рассмотрении интересны лишь те функции  $R(r)$ , которые могут описывать состояние электрона, связанного с протоном. Поэтому требуем, чтобы  $R(r) = 0$  при  $r \rightarrow \infty$ . В противном случае это означало бы, что электрон с максимальной вероятностью находится на бесконечности, т. е. что он не связан с ядром. Это является еще одним граничным условием, налагаемым на решения уравнения Шрёдингера. Радиальные функции, которые удовлетворяют этому условию, имеют вид произведения *конечного* полинома  $P$  на экспоненту:

$$R_{nl}(r) = P(r) \exp(-kr). \quad (3.28)$$

Заметим, что экспонента спадает к нулю на бесконечности быстрее, чем возрастает полином любой конечной степени. Отметим также, что рассматриваемые решения характеризуются значениями числа  $l$  и еще одного квантового числа  $n$ . Число  $n$  определяется граничным условием на бесконечности и соответствует главному квантовому числу боровской теории. Число нулей радиальной волновой функции между точками  $r = 0$  и  $r = \infty$  есть  $n - l - 1$ . Так как это число должно быть нулем или целым положительным, значения  $l$  для данного целого  $n$  ограничены условием

$$l \leq n - 1.$$

Другими словами, допустимы следующие значения квантовых чисел:

$$\begin{aligned} n=1; & \quad l=0, \\ n=2; & \quad l=0, 1, \\ n=3; & \quad l=0, 1, 2 \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (3.29)$$

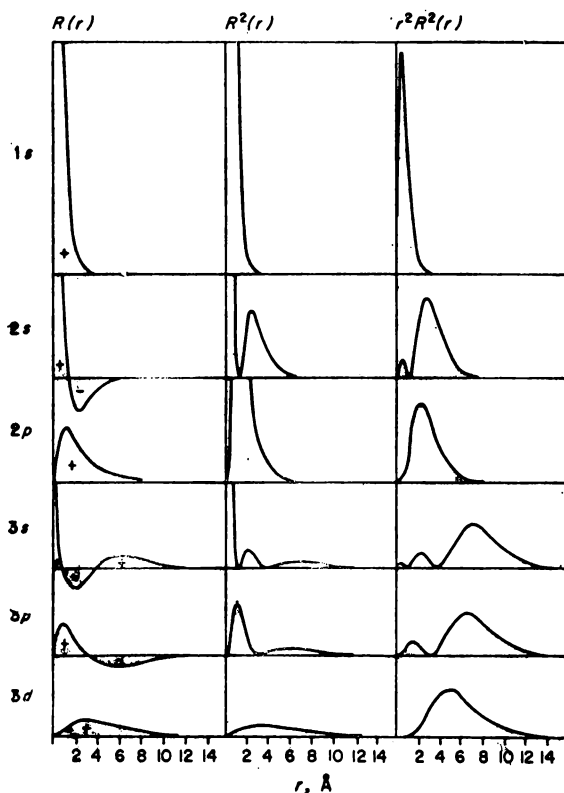


Рис. 3.4. Радиальные волновые функции и вероятности для 1s-, 2s-, 2p-, 3s-, 3p- и 3d-орбиталей атома водорода.

Для каждой орбитали использован один и тот же масштаб по оси ординат, но разные масштабы для  $R(r)$ ,  $R^2(r)$  и  $r^2 R^2(r)$ .

Каждой полной орбитали, т. е. произведению радиальной и угловой функций, принято приписывать индекс, представляющий собой комбинацию значения  $n$  и буквенного индекса, соответствующего данному значению  $l$ , т. е.

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d \text{ и т. д.} \quad (3.30)$$

Эти обозначения часто дополняют нижними индексами. Так, для обозначения трех действительных 3p-орбиталей используют символы  $3p_x$ ,  $3p_y$  и  $3p_z$ , в то время как комплексные орбитали обозначают  $3p_1$ ,  $3p_0$  и  $3p_{-1}$ . В последнем случае нижний индекс есть просто значение  $m$ .

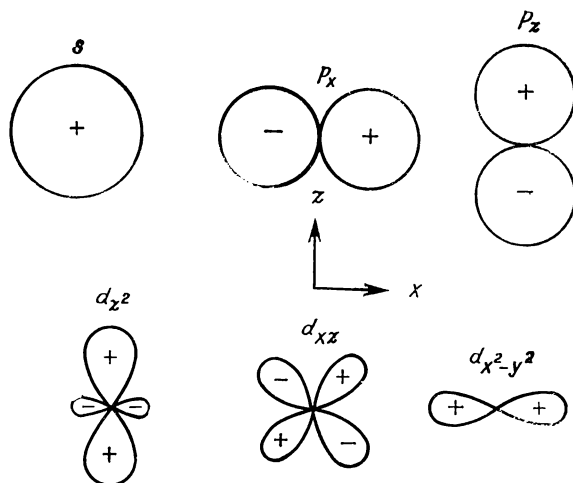


Рис. 3.5. Сечения полярных диаграмм для  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей плоскостью  $xz$  ( $y=0$ ).

$p_y$ ,  $d_{xy}$  и  $d_{yz}$  на этой плоскости равны нулю.

Несмотря на то что в данной книге не понадобится точный вид радиальных волновых функций атома водорода, для интересующихся читателей в табл. 3.1 они приведены для  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей. Графически эти функции показаны на рис. 3.4. Там же приведены плотности вероятностей, полученные возведением в квадрат волновой функции  $(R_{nl})^2$  и умножением на  $r^2$ . Последняя величина служит мерой вероятности нахождения электрона на расстоянии  $r$  от ядра; множитель  $r^2$  учитывает тот факт, что площадь поверхности сферической оболочки радиуса  $r$  пропорциональна  $r^2$ , так что увеличение размера оболочки по мере удаления от ядра повышает вероятность нахождения электрона на расстоянии  $r$ .

Таблица 3.1

**Радиальные волновые функции  $R(r)$**   
для орбиталей атома водорода

Функции не нормированы, параметр  $\rho$  связан с  $r$  соотношением  $\rho = r/a_0$ , где  $a_0 = \hbar^2 e_0 / \pi m e^2$  имеет размерность длины и называется боровским радиусом

$1s$	$\exp(-\rho)$
$2s$	$(2 - \rho) \exp(-\rho/2)$
$2p$	$\rho \exp(-\rho/2)$

На рис. 3.2 и 3.3 приведены угловые функции, на рис. 3.4—радиальные функции. Можно ли скомбинировать их каким-либо образом, чтобы получить картину полной орбитали? К сожалению, в рамках трехмерного пространства это невозможно. Поэтому для изображения орбиталей приняты такие же диаграммы, как на рис. 3.2 и 3.3. Еще чаще дают просто сечение этих орбиталей в плоскости, проходящей через ядро. Такие сечения приведены на рис. 3.5. Существует и другая возможность, состоящая в изображении контурных поверхностей волновой функции. Вначале подставим в выражение (3.11) определенные значения  $r$ ,  $\theta$ ,  $\varphi$  и найдем соответствующие значения волновой функции. Вычислив  $\psi(r, \theta, \varphi)$  для большого числа значений переменных, представим контурные поверхности в трехмерном пространстве, причем каждая поверхность будет являться совокупностью точек с одним и тем же значением  $\psi(r, \theta, \varphi)$ . Далее удобно взять подходящее сечение контурных поверхностей. Такие сечения показаны на рис. 3.6. Еще один тип представления орбиталей, который часто используют в книгах и при обсуждении химических проблем, приведен на рис. 3.7. Такие диаграммы не имеют четкой теоретической основы, но обладают тем преимуществом, что их легко можно представить графически и что они позволяют создать общую картину узловых поверхностей для данной орбитали.

Наконец, отметим, что так как волновые функции атомных орбиталей имеют области как положительных, так и отрицательных значений, то возникает вопрос о физическом смысле знака волновой функции. Все наблюдаемые свойства электрона выражаются через плотность вероятности  $\psi^2$ , которая везде положительна. Однако знаки важны для понимания химической

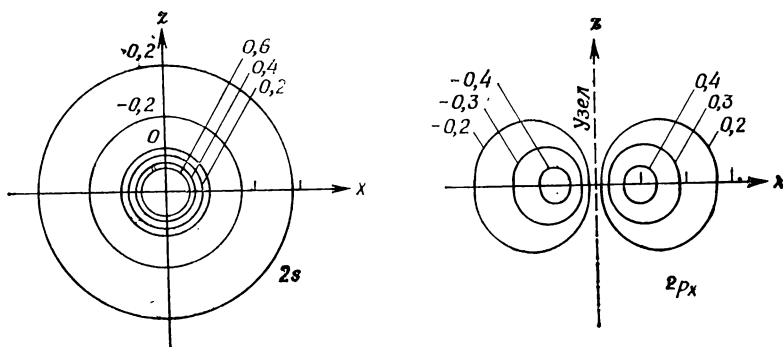


Рис. 3.6. Контурные радиальных волновых функций для  $2s$ - и  $2p_x$ -орбиталей атома водорода в плоскости  $xz$ .

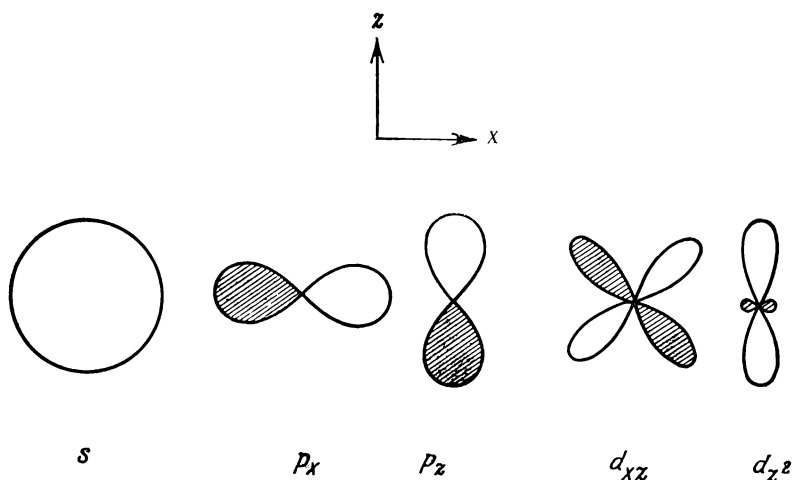


Рис. 3.7. Схематические полярные диаграммы для атомных  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбиталей.

Они приближенно соответствуют полярным диаграммам для квадрата волновой функции. Области, отвечающие отрицательным значениям волновой функции, заштрихованы.

связи, поскольку, как будет видно в дальнейшем, она обусловлена перекрыванием или интерференцией двух атомных орбиталей. В этом случае знаки определяют характер этой интерференции, точно так же, как и в случае интерференции световых волн.

### 3.4. Орбитали многоэлектронных атомов

По-видимому, целесообразно повторить определение орбитали, которое было дано в начале главы: это есть волновая функция электрона, который движется в поле ядра и усредненном потенциале отталкивания всех других электронов. В следующей главе и в гл. 8 будет показано, как строится волновая функция всех электронов из одноэлектронных функций (орбиталей). А сейчас рассмотрим орбитали сами по себе и качественно обсудим методы, на основе которых их можно получить.

Электрон (позначим его номером 1) в многоэлектронном атоме взаимодействует с ядром заряда  $Ze$  и со всеми оставшимися электронами  $i$ . Величина потенциала, действующего на электрон с номером 1 в любой момент времени, зависит от его расстояния до ядра и от его расстояния до каждого из остальных электронов, т. е. от различных расстояний  $r_{1i}$ . Математи-

чески потенциал определяется формулой \*

$$V(r_1, r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ -\frac{Z}{r_1} + \sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}} \right]. \quad (3.31)$$

Теперь, не вдаваясь в математические детали, проведем две символические операции, которые приведут к огромному упрощению математического аппарата и позволят дать определение орбитали в многоэлектронной системе. Формально усредним потенциал электронного отталкивания по положениям всех электронов  $i$ . В результате получим (черта означает усреднение)

$$V(r_1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[ -\frac{Z}{r_1} + \overline{\sum_{i \neq 1} \frac{1}{r_{1i}}} \right]. \quad (3.32)$$

Упрощение, которое при этом происходит, лучше всего видно из того, что  $V$  — теперь функция только положения электрона с номером 1.

Потенциал, даваемый формулой (3.32), не будет обязательно сферически-симметричным, так как электроны с номерами  $i$  не обязательно распределены сферически-симметрично вокруг ядра. Поэтому проведем второе усреднение по всем направлениям вектора  $r_1$ , что даст сферически-симметричный потенциал:

$$V(r_1) = \overline{V(r_1)}. \quad (3.33)$$

Так как потенциал (3.33) сферически-симметричен, волновые функции электронов, движущихся в этом потенциале, можно представить, согласно выражению (3.11), в виде произведения радиальной функции и сферических гармоник  $Y$ , которые были уже рассмотрены для случая атома водорода. Сделанные упрощения позволили приближенно свести задачу к решению уравнения Шрёдингера вида

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) + V(r_1) \psi = E \psi. \quad (3.34)$$

Несмотря на упрощения, это уравнение не позволяет получить алгебраического решения, потому что  $V(r_1)$ , вообще говоря, довольно сложная функция  $r_1$ . Однако можно получить приближенное решение с любой заданной степенью точности. Рассматриваемый метод называют *методом самосогласованного поля* (ССП). Он основан прежде всего на двойном усреднении, проведенном в формуле (3.33). Сама процедура усреднения не

---

\* В формуле (3.31) авторы пользуются не совсем корректным обозначением  $V(r_1, r_i)$  вместо  $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ . Аналогичные обозначения приняты и выше. См., например, уравнения (2.25) и (2.26). — *Прим. ред.*



представляет затруднений, но, прежде чем провести ее, необходимо знать орбитали всех электронов, кроме орбитали электрона с номером 1. Однако, чтобы найти эти орбитали, нужно знать орбиталь электрона с номером 1, поскольку она нужна для расчета значений всех других  $V(r_i)$ ,  $i \neq 1$ . Выход из этого замкнутого круга состоит в итерационной процедуре:

1) разумно выбрать вид орбитальных волновых функций для каждого электрона;

2) при помощи этих орбиталей определить усредненный потенциал в формуле (3.33) и в аналогичных выражениях для других электронов;

3) путем численного решения уравнения (3.34) найти набор орбитальных волновых функций  $\psi_k$ . Здесь не будут обсуждаться технические детали таких расчетов, заметим лишь, что их легко выполнить при помощи ЭВМ. Существует большое, вообще говоря бесконечное, число решений уравнения (3.34). На практике обычно интересуются решениями, соответствующими низким энергиям. Энергия орбиталей будет обсуждена ниже более детально. Здесь лишь отметим, что, согласно (3.34), каждой орбитали  $\psi_k$  соответствует энергия  $E_k$ . При решении уравнения (3.34) на ЭВМ вначале определяются эти энергии, а затем соответствующие волновые функции;

4) теперь необходимо решить, на каких орбиталях  $\psi_k$  находятся электроны. Как будет видно, для этого существуют определенные правила. Если требуется установить наименьшее по энергии основное состояние атома, то помещаем электроны на наименьшие по энергии орбитали, так чтобы это согласовалось с упомянутыми выше правилами;

5) и наконец, можно рассчитать новый усредненный потенциал электронного отталкивания, который, надеемся, ближе к истинному, чем тот, который был получен в п. 2 на основе первоначального выбора, сделанного в п. 1;

3а) проводим ту же процедуру, что и в п. 3, получаем новые орбитали  $\psi_k$ ;

4а) проводим ту же процедуру, что и в п. 4;

5а) проводим ту же процедуру, что и в п. 5, и т. д.

Из описанной выше процедуры видно, что она заключается в серии операций 3, 4, 5, проводимых циклическим образом, так что результаты одного цикла являются исходными данными для другого. Надеемся, что эта процедура сходится, т. е. что изменения в решениях при каждом новом цикле становятся все меньше. После, скажем, 50 циклов различия в получаемых решениях уже не обнаруживаются, и достигается сходимость. Иногда это бывает и не так. Тогда приходится возвращаться к п. 1 и делать новый, более разумный выбор исходного приближения.

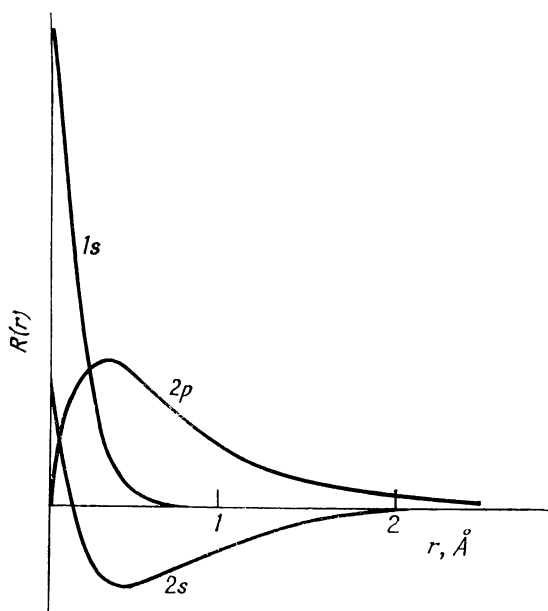


Рис. 3.8. Радиальные волновые функции для  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей атома углерода.

Самосогласованный аспект этого расчета состоит в том, что поле или потенциал, установленный в п. 5, приводит путем вычислений в п. 3 к набору орбиталей, который согласуется с этим полем. Орбитали самосогласованного поля (ССП-орбитали) многих атомов были рассчитаны в период 30—50-х годов в основном методами, разработанными Хартри и Фоком. Поэтому точные решения уравнения типа (3.34) обычно называют орбиталями Хартри—Фока. Начиная с 1950 г. прогресс в вычислительной технике позволил находить ССП-орбитали также и для молекул, но это сложнее, так как в случае многих ядер отсутствует полная сферическая симметрия потенциала. Позднее этот вопрос будет рассмотрен более детально.

На рис. 3.8 приведен вид радиальных частей орбиталей  $1s$ ,  $2s$  и  $2p$  для атома углерода в основном состоянии. Из рисунка видно, что существует большое сходство с орбиталями водорода, приведенными на рис. 3.4. В частности, число узлов (нулей) волновой функции определяется для всех атомов значениями  $n$  и  $l$ , хотя их положение изменяется при переходе от одного атома к другому. В следующем разделе будет показано, что для атома водорода существует простая связь между квантовым числом  $n$  и энергией орбитали. Для других атомов

нет такой простой связи между  $n$  и  $E$ , так что  $n$  можно определить только по узловым свойствам радиальной волновой функции. Число ее нулей между точками 0 и  $\infty$  равно  $n - l - 1$ .

Значительное число работ по теории валентности было основано на приближенных решениях уравнения (3.34), которые имеют простой аналитический вид. Наиболее широко применяют слейтеровские орбитали или функции Слейтера. Радиальные части таких функций имеют вид

$$R_n = r^{n-1} \exp(-\zeta r), \quad (3.35)$$

где фактор  $\zeta$  в показателе экспоненты зависит от атома и от квантового числа  $l$ . Несмотря на то что были даны правила для выбора наилучших значений  $\zeta$ , в настоящее время этими правилами пользуются значительно реже. Вместо них в табл. 3.2

Таблица 3.2

Наилучшие атомные орбитальные экспоненты  $\zeta$   
для свободных атомов, фигурирующие  
в выражении (3.35) [1]

Элемент	1s	2s	2p
H	1,0	—	—
He	1,6875	—	—
Li	2,6906	0,6396	—
Be	3,6848	0,9560	—
B	4,6795	1,2881	1,2107
C	5,6727	1,6083	1,5679
N	6,6651	1,9237	1,9170
O	7,6579	2,2458	2,2266
F	8,6501	2,5638	2,5500
Ne	9,6421	2,8792	2,8792

приведены значения, полученные путем точных расчетов для атомов элементов от H до Ne. Из выражения (3.35) видно, что слейтеровские 1s- и 2s-орбитали имеют вид

$$R_{1s} = \exp(-\zeta_1 r), \quad (3.36)$$

$$R_{2s} = r \exp(-\zeta_2 r). \quad (3.37)$$

Если представить уравнение (3.36) на графике как функцию  $r$ , то для любого атома кривая будет очень похожа на его истинную 1s-орбиталь. Но функция  $R_{2s}$ , даваемая формулой (3.37), отличается от истинных 2s-волновых функций, так как она обращается в нуль при  $r = 0$ , а для истинных радиальных 2s-функций это не так. Однако, комбинируя слейтеровские орби-

тали, нетрудно образовать функцию, которая имеет качественно верное поведение. Например, для положительных  $k$  функция

$$kR_{1s} - R_{2s} = k \exp(-\xi_1 r) - r \exp(-\xi_2 r) \quad (3.38)$$

положительна при  $r = 0$ , имеет узел при некотором конечном значении  $r$  и спадает экспоненциально при  $r \rightarrow \infty$ , т. е. она ведет себя так же, как  $2s$ -орбитали на рис. 3.4 и 3.8.

Более точные представления атомных орбиталей можно получить, комбинируя еще большее число функций типа (3.35); стандартные наборы таких функций были опубликованы.

### 3.5. Энергия атомных орбиталей

Конец XIX в. был периодом усиленной активности в исследовании дискретных длин волн света, испускаемого возбужденными атомами. Полученные данные были систематизированы на основе боровской теории квантованных уровней энергии атома, но первый важный шаг в этом направлении был сделан Бальмером, Ридбергом, Ритцем и др.

В 1855 г. Бальмер нашел, что длины волн спектральных линий, испускаемых атомами водорода, и наблюдаемых также в спектрах Солнца и звезд, описываются общей формулой

$$\frac{1}{\lambda} = R \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right], \quad (3.39)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — целые числа. Принимая  $n_1 = 2$  и  $n_2 = 3, 4, 5, \dots$  для первого, второго, третьего и т. д. членов серий, удалось воспроизвести с высокой точностью длины волн всех известных в то время линий. Значение  $R$ , позднее названное *постоянной Ридберга*, равно  $10\,967\,800 \text{ м}^{-1}$ .

Выражение (3.39) впоследствии было обобщено Ридбергом и Ритцем для описания спектральных линий других атомов. Ритц, в частности, предположил, что, по-видимому, существуют другие серии водородных линий, для которых целая величина  $n_1$  принимает значения 1, 2, 3 и т. д. Последующие наблюдения спектральных линий в далекой ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра подтвердили это предположение.

Предсказание новых спектральных линий при помощи выражения (3.39) основано на комбинационном принципе Ритца. Так как выражение (3.39) является разностью двух величин  $R/n_1^2$  и  $R/n_2^2$ , то исходя из одной серии  $R/n^2$  и беря соответствующие разности, можно получить много спектральных серий. Так, взяв  $k$  значений числа  $n$ , можно построить  $k(k-1)/2$  комбинационных разностей. Принцип Ритца важен тем, что он

позволяет систематизировать атомные спектральные данные и в действительности применим во всех областях спектроскопии.

В выражении (3.39) на основании формулы Планка — Эйнштейна (2.1) можно перейти к энергетическим единицам:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcR \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]. \quad (3.40)$$

Применим теперь к процессу испускания фотона закон сохранения энергии, согласно которому энергия испущенного фотона  $h\nu$  должна быть в точности равна энергии, потерянной атомом. Из решений уравнения Шрёдингера найдем уровни энергии атома и, пользуясь комбинационным принципом Ритца, получим искомые частоты переходов, взяв, согласно формуле (3.40), разности этих уровней энергии.

Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода приводит к уровням энергии, которые даются выражением (в единицах СИ)

$$E_{nl} = - \left( \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \right) \frac{1}{n^2}. \quad (3.41)$$

Заметим, что это выражение зависит от главного квантового числа  $n$ , но не зависит от  $l$ . Вырождение всех  $m$  уровней для данных  $n$ ,  $l$  уже было отмечено ранее как общее свойство всех атомов, обусловленное отсутствием выделенных направлений осей в пространстве. Вырождение по  $l$  для данного  $n$  представляется удивительным, и, действительно, это свойство лишь атома водорода или других одноэлектронных систем, таких, как  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  и т. д.

Выражение (3.41) нетрудно проверить для случая 1s-орбиталей, подставляя волновую функцию  $\psi = \exp(-r/a_0)$ ,  $a_0 = \hbar^2\epsilon_0/\pi me^2$  в уравнение (3.10) и дифференцируя; поскольку  $\psi$  не зависит от  $\theta$  и  $\phi$ , производные по ним равны нулю.

Применяя комбинационный принцип Ритца к энергиям, определяемым формулой (3.41), получим, что при переходе атома водорода из состояния с  $n = n_2$  в состояние с  $n = n_1$  изменение энергии равно

$$\Delta E = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]. \quad (3.42)$$

Сравнение с формулой (3.40) показывает, что выражение (3.42) согласуется с экспериментом, если постоянная Ридберга равна

$$R = \frac{me^4}{8h^3c\epsilon_0^2}. \quad (3.43)$$

Подставляя в это выражение значения соответствующих постоянных в единицах СИ, получим значение постоянной Ридберга, совпадающее с приведенным выше экспериментальным значением.

Для атомов с более чем одним электроном орбитальные энергии зависят как от  $l$ , так и от  $n$ , хотя здесь нет простой связи между энергией и этими двумя квантовыми числами. Для одного и того же значения  $n$  энергия увеличивается с ростом  $l$ . Объяснение заключается в том, что с ростом  $l$  орбиталь все менее проникает в область вблизи ядра, так что эффективный экранированный заряд ядра, действующий на электрон, уменьшается. Это иллюстрирует рис. 3.9, где изображен потенциал иона  $K^+$ , найденный методом ССП, как функция  $r$ . Здесь же приведены радиальные электронные плотности  $r^2 R^2$  для водородоподобных  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ -орбиталей. Ясно, что электрон на  $3s$ -орбитали испытывает в среднем наибольшее притяжение к ядру, а электрон на  $3d$ -орбитали — наименьшее.

В следующей главе будет показано, что разность энергий между атомными орбиталями с одним и тем же  $n$ , но разными  $l$  является одним из важных факторов, определяющих периодическое изменение свойств элементов. Это существенно и для понимания энергий молекулярных орбиталей. Поэтому в табл. 3.3 приведены разности энергий  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей для атомов элементов от Li до F. Приведенные значения представляют собой усредненные величины, поскольку истинные энергии зависят от ряда факторов, которые еще не обсуждались.

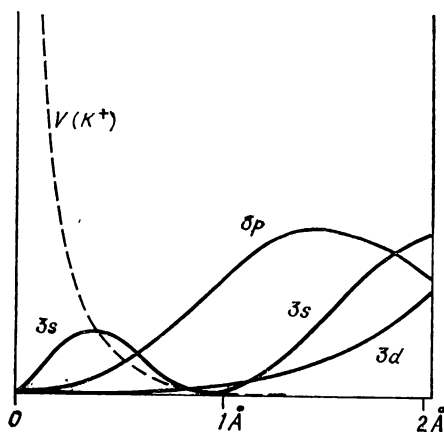


Рис. 3.9. Потенциал притяжения иона  $K^+$  и его связь с радиальными плотностями  $r^2 R^2(r)$  для водородоподобных орбиталей.

Таблица 3.3

Разности энергий между атомными 2s- и 2p-орбиталями [1]

	Li	Be	B	C	N	O	F	
$E(2p) - E(2s)$	1,85 178	3,36 324	5,75 554	8,77 846	12,39 1195	16,53 1595	21,54 2078	эВ кДж · моль <sup>-1</sup>

## 3.6. Атомные единицы

Наличие большого числа фундаментальных постоянных в формуле (3.41) для орбитальной энергии делает такого рода выражения весьма неудобными. Кроме того, ясно, что техника решения уравнения Шрёдингера никак не связана с конкретными значениями этих величин; так, если бы заряд электрона оказался несколько иным, то это не потребовало бы повторения заново всех расчетов атомных орбиталей. Поэтому в квантовой механике молекул приняты единицы, упрощающие вид соответствующих уравнений. Эти единицы называют атомными единицами (ат. ед.). Они определяются таким образом, чтобы масса и заряд электрона, а также  $\frac{h}{2\pi}$  и  $4\pi\epsilon_0$  были равны единице. Тогда выражение (3.41) для энергии орбитали водорода принимает вид

$$E_{nlm} = -\frac{1}{2n^2}. \quad (3.44)$$

Единицу измерения энергии называют *хартри* ( $E_H$ ). Она равна 27,21 эВ, или 2626 кДж · моль<sup>-1</sup>. Единица длины в атомной системе — *бор* ( $a_0$ ). Она равна 0,5297 Å или  $0,5299 \cdot 10^{-10}$  м. Ее выражение через фундаментальные постоянные в системе СИ имеет вид

$$a_0 = \frac{h^2 e_0}{\pi m e^2}. \quad (3.45)$$

Величина  $a_0$  равна радиусу 1s-орбитали в боровской теории атома водорода; это есть также среднее расстояние электрона от ядра для 1s-орбитали водорода. При измерении длины в борах радиальные волновые функции атома водорода (3.28) имеют простой вид в том смысле, что постоянная  $k$ , которая входит в показатель экспоненты, принимает значение  $n^{-1}$ , где  $n$  — главное квантовое число. В атомных единицах уравнение Шрёдингера принимает вид

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}\right) \psi = E \psi, \quad (3.46)$$

где  $\nabla^2$  представляет собой стандартное обозначение для комбинации частных производных:

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (3.47)$$

Поскольку величину  $\frac{h}{2\pi}$ , обычно обозначаемую как  $\hbar$ , приняла равной 1, а  $h$  имеет размерность энергия  $\times$  время, единицей времени будет не секунда, а  $2.419 \cdot 10^{-17}$  с. За это время электрон на первой боровской орбите атома водорода проходит расстояние в один боровский радиус.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Clementi E., Raimondi D. L., J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963).



# Периодическая система элементов

### 4.1. Периодическая таблица

Периодическая таблица представляет собой одно из выдающихся систематизирующих достижений в физике. Среди примерно ста элементов есть группы, имеющие очень близкие химические и физические свойства; галогены F, Cl, Br, I и щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs служат типичными примерами таких групп. В середине XIX в. было предпринято много попыток выявить тот признак элементов, на основании которого можно было бы естественным образом распределить их по группам с одинаковыми свойствами. Эта задача была решена Д. И. Менделеевым, указавшим в 1869 г., что физические и химические свойства элементов и их соединений периодически зависят от их атомных весов.

На основе этой классификации Менделеев смог постулировать существование некоторых неизвестных в то время элементов, например Ge, и предсказать их свойства, что подтвердилось впоследствии с замечательной точностью. За исключением замены атомного веса атомным номером (зарядом ядра) в качестве принципа построения и включения новых элементов, современная периодическая таблица по существу та же, что и предложенная Менделеевым. Современная ее форма приведена в виде табл. 4.1. В ней элементы расположены в порядке увеличения атомных номеров слева направо и сверху вниз.

Первое удовлетворительное объяснение периодической таблицы на основе электронной теории атома было дано Бором в 1921 г. Он ввел концепцию, которая теперь известна как принцип заполнения\*.

Этот принцип утверждает, что электронная структура определенного элемента формируется из электронной структуры предыдущего элемента путем добавления электрона на наименьшую по энергии еще незаполненную орбиталь (или орбиту в теории Бора). Чтобы получить периодичность, Бору понадобилось постулировать, что существует максимальное число электронов,

---

\* Немецкое — *aufbau*, английский — *building-up principle*. В отечественной литературе иногда также пользуются термином «принцип построения». — *Прим. перев.*

Таблица 4.1

Периодическая таблица элементов

Главные подгруппы элементов

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
<table><tr><td>1r</td><td colspan="7">H</td><td colspan="7">He</td></tr><tr><td>2s</td><td colspan="7">Li</td><td colspan="7">Be</td></tr><tr><td>2p</td><td></td><td>B</td><td>C</td><td>N</td><td>O</td><td>F</td><td>Ne</td><td colspan="7"></td></tr><tr><td>3s</td><td colspan="7">Na</td><td colspan="7">Mg</td></tr><tr><td>3p</td><td></td><td>Al</td><td>Si</td><td>P</td><td>S</td><td>Cl</td><td>Ar</td><td colspan="7"></td></tr><tr><td>4s</td><td colspan="7">K</td><td colspan="7">Ca</td></tr><tr><td>3d</td><td colspan="7"></td><td colspan="7"></td></tr><tr><td>4p</td><td colspan="7"></td><td colspan="7"></td></tr></table>								1r	H							He							2s	Li							Be							2p		B	C	N	O	F	Ne								3s	Na							Mg							3p		Al	Si	P	S	Cl	Ar								4s	K							Ca							3d															4p															<table><tr><td colspan="16">Переходные металлы</td></tr><tr><td colspan="2">3a</td><td colspan="2">4a</td><td colspan="2">5a</td><td colspan="2">6a</td><td colspan="2">7a</td><td colspan="2">8a</td><td colspan="2">1b</td><td colspan="2">2b</td></tr><tr><td colspan="16">Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn</td></tr><tr><td colspan="16">Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd</td></tr><tr><td colspan="16">Rb Sr</td></tr><tr><td colspan="16">In Sn Sb Te I Xe</td></tr><tr><td colspan="16">Cs Ba</td></tr><tr><td colspan="16">Tl Pb Bi Po At Rn</td></tr><tr><td colspan="16">Fr Ra</td></tr></table>																Переходные металлы																3a		4a		5a		6a		7a		8a		1b		2b		Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn																Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd																Rb Sr																In Sn Sb Te I Xe																Cs Ba																Tl Pb Bi Po At Rn																Fr Ra																<table><tr><td colspan="16">Редкоземельные элементы</td></tr><tr><td colspan="16">La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Td Dy Ho Er Tm Yb</td></tr><tr><td colspan="16">Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No</td></tr></table>																Редкоземельные элементы																La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Td Dy Ho Er Tm Yb																Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No															
1r	H							He																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
2s	Li							Be																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
2p		B	C	N	O	F	Ne																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
3s	Na							Mg																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
3p		Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
4s	K							Ca																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
3d																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
4p																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Переходные металлы																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
3a		4a		5a		6a		7a		8a		1b		2b																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Rb Sr																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
In Sn Sb Te I Xe																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Cs Ba																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Tl Pb Bi Po At Rn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Fr Ra																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Редкоземельные элементы																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Td Dy Ho Er Tm Yb																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															

Переходные металлы

Редкоземельные элементы

Актиноиды

которые могут занимать данную орбиталь. На первой  $1s$ -орбитали могут находиться только два электрона, они образуют так называемую  $K$ -оболочку атома. Следующая группа орбиталей  $2s$ ,  $2p$  может принять 8 электронов, образующих  $L$ -оболочку, и т. д. Обоснование этого постулата было позднее дано Паули в знаменитом принципе, носящем его имя.

В 1925 г. Уленбек и Гаудсмит предположили, что электрон ведет себя как вращающаяся\* частица и имеет внутренний угловой (спиновый) и связанный с ним магнитный моменты. Эта гипотеза позволила объяснить некоторые небольшие расщепления, наблюдавшиеся в атомных спектральных линиях. Уленбек и Гаудсмит нашли, что необходимо постулировать полужелое квантовое число спинного углового момента (спина)  $s = 1/2$  в противоположность целым значениям  $l = 0, 1, 2, \dots$ , которые может принимать квантовое число орбитального углового момента электрона. В предыдущей главе было показано, что орбитали с данным значением  $l$  вырождены  $2l + 1$ -кратно, каждое из  $2l + 1$ -состояний соответствует различным значениям  $m$ . По аналогии следует ожидать, что так как для электрона  $s = 1/2$ , то существует  $2s + 1 = 2$  разных компонент спина, т. е.  $m_s$  принимает значения  $1/2$  или  $-1/2$ . Такова была гипотеза Уленбека и Гаудсмита. Позднее выяснилось, что еще за три года до их гипотезы Штерном и Герлахом были выполнены эксперименты, подтверждающие этот вывод. Эти ученые пропускали пучок атомов серебра через неоднородное магнитное поле и установили, что он расщепляется на два пучка, так как если бы атомы серебра имели именно два допустимых направления магнитных моментов относительно направления магнитного поля. Так как в атомах серебра имеется лишь один электрон на  $s$ -орбитали сверх замкнутой (и поэтому сферической) оболочки, поведение атомов серебра в магнитном поле определяется свойствами этого электрона. Поэтому расщепление, наблюдавшееся Штерном и Герлахом, очевидно, обусловлено существованием двух возможных значений  $m_s$  для электрона.

В то время, когда было предположено существование электронного спина, Паули тоже работал над теорией атомных спектров, в частности над вопросом, почему определенные линии, появления которых следовало бы ожидать, в действительности не наблюдались. Для объяснения отсутствия этих линий он ввел *принцип*, согласно которому в любом атоме никакие два электрона не могут иметь одинаковые значения четырех квантовых чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $m_s$ . Затем он понял, что этот принцип позволяет объяснить периодичность электронных структур, установленную Бором. Так, на  $1s$ -орбитали может находиться один электрон

---

\* *Spinning*. — *Прим. ред.*

в случае атома водорода или два электрона с противоположными спинами в случае атома гелия, но следующий электрон должен занять уже  $2s$ -орбиталь (Li), которая может принять второй электрон (Be). Далее, поскольку  $2s$ -орбитали уже заполнены полностью, начинается заполнение  $2p$ -орбиталей, и получается электронная структура следующих шести элементов (B, C, O, N, F, Ne). В табл. 4.2 приведены в качестве примера значения квантовых чисел для десяти электронов атома Ne.

Таблица 4.2

Значения четырех квантовых чисел  
для десяти электронов атома неона

$n$	$l$	$m$	$m_s$
1	0	0	$1/2$
1	0	0	$-1/2$
2	0	0	$1/2$
2	0	0	$-1/2$
2	1	1	$1/2$
2	1	1	$-1/2$
2	1	0	$1/2$
2	1	0	$-1/2$
2	1	-1	$1/2$
2	1	-1	$-1/2$

При переходе к более тяжелым элементам в таблице начинается заполнение  $d$ - и  $f$ -орбиталей. Порядок их заполнения важен для понимания электронной структуры переходных металлов и редкоземельных элементов. Правило заключается в следующем: заполнение происходит в порядке, согласно которому в первую очередь заполняются орбитали с наименьшими значениями  $(n + l)$ . Если две или более орбиталей имеют одно и то же значение  $(n + l)$ , они заполняются в соответствии со значениями  $l$ ; прежде всего заполняются орбитали с наибольшим значением  $l$ . Это правило приводит к следующему порядку заполнения орбиталей [числа в скобках представляют собой значения  $(n + l/l)$ ]:

$1s(1/0)$ ,  $2s(2/0)$ ,  $2p(3/1)$ ,  $3s(3/0)$ ,  $3p(4/1)$ ,  $4s(4/0)$ ,  
 $3d(5/2)$ ,  $4p(5/1)$ ,  $5s(5/0)$ ,  $4d(6/2)$ ,  $5p(6/1)$ ,  $6s(6/0)$ ,  
 $4f(7/3)$ ,  $5d(7/2)$ ,  $6p(7/1)$ ,  $7s(7/0)$ ,  $5f(8/3)$  и т. д.

Кроме того, нужно сделать следующие общие замечания:

1)  $nd$ -орбитали имеют приблизительно ту же энергию, что и  $(n + 1)s$ -орбиталь;

2)  $nf$ -орбитали имеют приблизительно ту же энергию, что и  $(n + 1)d$ -орбитали.

Таким образом, после заполнения  $3s$ - и  $3p$ -подоболочек в атоме Ag следующий электрон занимает  $4s$ -, а не  $3d$ -орбиталь, что соответствует основному состоянию атома калия. Спектроскопически можно показать, что для этого элемента его  $3d$ -орбиталь находится по энергии на 2,7 эВ, выше чем  $4s$ -орбиталь. После заполнения  $4s$ -орбитали у атома кальция происходит заполнение  $3d$ -оболочки первого ряда переходных металлов (Sc — Zn). Затем происходит заполнение  $4p$ -оболочки. Поскольку расщепление  $3d$ - и  $4s$ -уровней в переходных металлах очень небольшое, имеются случаи, когда основному состоянию атома соответствует неполностью заполненная  $4s$ -орбиталь. Так, Sr имеет в основном состоянии конфигурацию  $4s3d^5$ , а не  $4s^23d^4$ . Основному состоянию Cu соответствует конфигурация  $4s3d^{10}$ , а не  $4s^23d^9$ . Полностью или наполовину заполненные  $d$ -подоболочки, по-видимому, обладают дополнительной стабильностью. Однако эти тонкие детали не важны для химии переходных металлов и их ионов; обычно в первом приближении можно предположить, что все внешние электроны ( $4s$  и  $3d$ ) находятся на  $3d$ -орбиталях. Таким образом, считают, что ион  $V^{2+}$  имеет конфигурацию  $3d^3$ .

Картина заполнения  $4s$ -,  $3d$ - и  $4p$ -электронов повторяется для случая  $5s$ -,  $4d$ - и  $5p$ -подоболочек, и создаются электронные конфигурации переходных металлов второго ряда. Затем после заполнения электронами  $6s$ -орбитали начинается заполнение  $4f$ -орбиталей, и образуется последовательность атомов редкоземельных элементов. Аналогичным образом в конце периодической таблицы при заполнении  $5f$ -орбиталей происходит образование актиноидов. Элементы, следующие за ураном (порядковый номер 92), были получены бомбардировкой атомов тяжелых элементов нейтронами; они являются в основном короткоживущими.

#### 4.2. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрицательности

В данной книге не будут обсуждаться все периодические свойства элементов, систематизированные в периодической таблице. Однако некоторые из этих свойств имеют особенно близкое отношение к теории химической связи и, как будет видно, окажутся полезными в последующих главах. В этом разделе будут рассмотрены потенциал ионизации, сродство к электрону и электроотрицательность. Первые два свойства — строго определенные экспериментальные параметры, в то время как электроотрицательность — лишь удобная концепция, и любое значе-

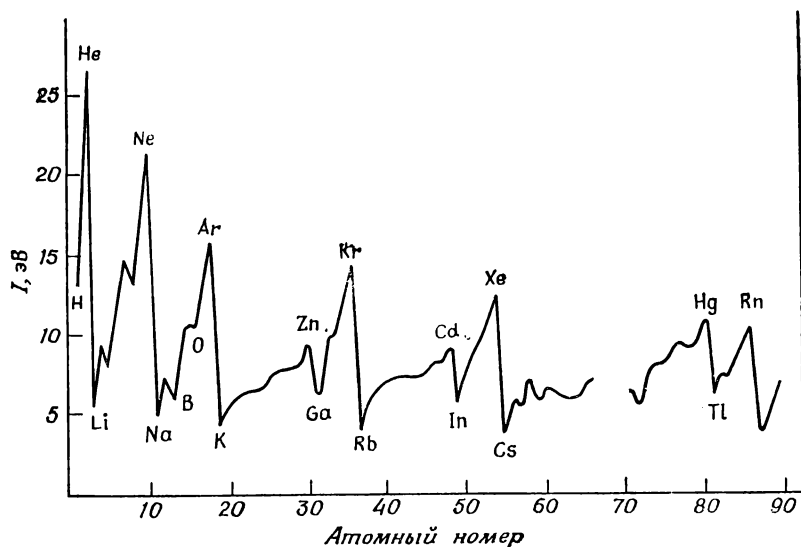


Рис. 4.1. Изменение первых потенциалов ионизации элементов с изменением атомного номера.

ние, которое может быть ей приписано, зависит от метода расчета или эксперимента, выбранного для ее определения.

Потенциал ионизации — это энергия, необходимая для удаления электрона из атома, находящегося в наинизшем по энергии состоянии, причем электрон и ион в конечном состоянии имеют нулевую кинетическую энергию. Другими словами, это минимальная энергия, необходимая для отрыва электрона. На рис. 4.1 показано изменение потенциала ионизации с изменением атомного номера в периодической таблице. Главные пики приходятся на атомы благородных газов, в то время как впадины соответствуют щелочным металлам. Чем меньше потенциал ионизации, тем легче элемент образует ионные соединения, в которых он положительно заряжен.

Причина быстрого увеличения потенциала ионизации при переходе от элементов группы I к группе 0 (благородные газы) заключается в том, что при каждом добавлении единицы ядерного заряда, связывающего внешние электроны в атоме, этот заряд лишь частично экранируется добавляемым электроном. Концепция эффективного заряда ядра в первые годы развития квантовой химии была общепринята при расчетах приближенных атомных волновых функций, и Слейтер дал правило вычисления величин эффективных зарядов. В табл. 4.3 приведены эффективные заряды ядра для  $2s$ - и  $2p$ -электронов атомов

Таблица 4.3

**Эффективные заряды ядер для валентных электронов,  
найденные согласно правилам Слейтера**

Элемент	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Эффективный заряд ядра	1,30	1,95	2,60	3,25	3,90	4,55	5,20	5,85

элементов от Li до Ne, установленные на основе правила Слейтера. Чем больше эти заряды, тем больше потенциал ионизации.

Потенциалы ионизации атомов переходных элементов изменяются с изменением атомного номера гораздо медленнее, чем потенциалы ионизации элементов главных подгрупп. Это обусловлено сильным экранированием потенциала ядра, действующего на один из *d*-электронов, другими *d*-электронами.

На рис. 4.1 видны небольшие изменения первого потенциала ионизации в пределах одного периода. Обычно эти флуктуации легко объясняются особенностями заполнения орбиталей электронами. Так, потенциал ионизации бора ниже потенциала ионизации бериллия, потому что бериллий имеет заполненную 2*s*-орбиталь, в то время как наиболее легко ионизирующийся электрон в атоме бора находится на 2*p*-орбитали.

Подобно тому как можно оторвать электрон от атома, можно удалить еще один электрон от образовавшегося положительного иона (кроме, конечно, иона H<sup>+</sup>).

Таблица 4.4

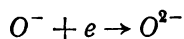
**Потенциалы ионизации нейтральных атомов,  
положительных ионов и двукратно заряженных  
положительных ионов переходных металлов**

Атомный номер	Элемент	<i>I</i> , эВ	<i>I</i> <sup>+</sup> , эВ	<i>I</i> <sup>2+</sup> , эВ
21	Sc	6,56	12,89	24,75
22	Ti	6,83	13,57	28,14
23	V	6,74	14,2	29,7
24	Cr	6,76	16,49	31
25	Mn	7,43	15,64	33,69
26	Fe	7,90	16,18	30,64
27	Co	7,86	17,05	33,49
28	Ni	7,63	18,15	36,16
29	Cu	7,72	20,29	36,83
30	Zn	9,39	17,96	39,70

Отрыв каждого последующего электрона требует все большей энергии, так как электрон в процессе  $n$ -й ионизации должен покинуть ион с суммарным зарядом  $n - 1$ . В качестве иллюстрации в табл. 4.4 приведены значения первых трех потенциалов ионизации элементов первого переходного ряда. Эти элементы в соединениях обычно входят в виде многозарядных ионов (например,  $\text{Fe}^{3+}$ ), что могло бы показаться удивительным, так как энергии, необходимые для образования таких ионов, очень велики. Однако значения, приведенные в табл. 4.4, относятся к энергии образования изолированных ионов в газовой фазе, в растворе они в значительной мере компенсируются энергией сольватации иона. Энергия сольватации в основном обусловлена электростатическим взаимодействием между ионом и дипольными молекулами растворителя (например, воды).

Сродство атома к электрону ( $A$ ) есть энергия, выделяющаяся при присоединении электрона (не обладавшего кинетической энергией) к изолированному атому. Сродство атома  $M$  к электрону совпадает по величине и знаку с потенциалом ионизации отрицательного иона  $M^-$ . Величины сродства к электрону не известны с такой высокой степенью точности, как потенциал ионизации, потому что обычно они не могут быть найдены спектроскопическим методом и определяются экспериментально по прилипанию электрона.

Некоторые атомы не обладают положительным сродством к электрону в том смысле, что соответствующие отрицательные ионы нестабильны. Ясно, что благородные газы ведут себя таким образом потому, что дополнительный электрон должен был бы занять орбиталь вне заполненной оболочки. В таких случаях на основе эмпирической экстраполяции можно найти *отрицательные* значения сродства к электрону; значения, установленные таким образом, находят применение при анализе энергетики образования ионных соединений. Так, ион  $\text{O}^{2-}$  в свободном виде нестабилен, и поэтому для него невозможно измерить сродство к электрону. Тем не менее соединения типа  $\text{CaO}$  существуют в виде ионных кристаллов. Зная измеренные теплоты образования таких кристаллов и рассчитанные энергии электростатических взаимодействий в решетке, можно для процесса



определить сродство к электрону, которое оказывается равным  $-9$  эВ. Следует обратить внимание на отрицательный знак этой величины. В соответствии с определением сродство к электрону — положительная величина, если отрицательный ион стабилен относительно испускания электрона.



Таблица 4.5

Сродство к электрону для  
некоторых элементов

Элемент	Сродство к электрону, эВ
H	0,7542
C	$1,25 \pm 0,03$
O	$1,465 \pm 0,005$
F	$3,448 \pm 0,005$
S	$2,07 \pm 0,7$
Cl	$3,613 \pm 0,003$
Br	$3,363 \pm 0,003$
I	$3,063 \pm 0,003$

В табл. 4.5 приведены значения сродства к электрону для некоторых наиболее часто встречающихся элементов [1].

Для качественного понимания природы химической связи большое значение имеет концепция *электроотрицательности* атома  $\chi$ . Это мера способности атома к образованию ионных соединений, точнее говоря, ионный характер связи АВ зависит от разности электроотрицательностей двух атомов.

Несмотря на то что концепция электроотрицательности плодотворна в качественном отношении, все попытки построить исчерпывающую количественную шкалу оказались неудачными, так как ни одну шкалу не удалось согласовать со всем имеющимся объемом экспериментальных данных. В настоящее вре-

Таблица 4.6

Электроотрицательности ( $\chi$ , эВ) по Малликену  
для некоторых элементов

Значения электроотрицательностей для элементов, не приведенных в табл. 4.5, точно не известны ввиду отсутствия точных данных их сродства к электрону

H	Li	Be	B	C	N	O	F
7,17	3,0	4,5	4,3	6,26	7,4	7,54	10,43
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
2,8	4,1	3,5	4,8	5,9	6,21	8,31	

мя наиболее широко применяется шкала, предложенная Малликоном; вычисления по этой шкале наиболее просты. В ней

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A). \quad (4.1)$$

Смысл этой формулы состоит в том, что способность атома приобретать электроны определяется взаимодействием двух факторов: готовностью принять электроны (мерой чего является  $A$ ) и трудностью, с которой он теряет электроны (мерой чего служит  $I$ ). В табл. 4.6 приведены электроотрицательности по Малликону для некоторых элементов.

Считают, что ионный характер связи АВ зависит от разности электроотрицательностей двух атомов. Качественно это верно. Но количественная корреляция не существует даже с такими свойствами, как молекулярные дипольные моменты, для которых можно было бы ожидать четкого проявления этой корреляции. На рис. 4.2 приведены данные по дипольным моментам галогеноводородов. Видно, что для этого случая шкала Малликона в определенной степени оправдана, поскольку имеется корреляция дипольных моментов со значениями электроотрицательности по этой шкале. Однако такие корреляции существуют далеко не всегда. И это не очень удивительно, поскольку ясно, что электроотрицательность атома должна

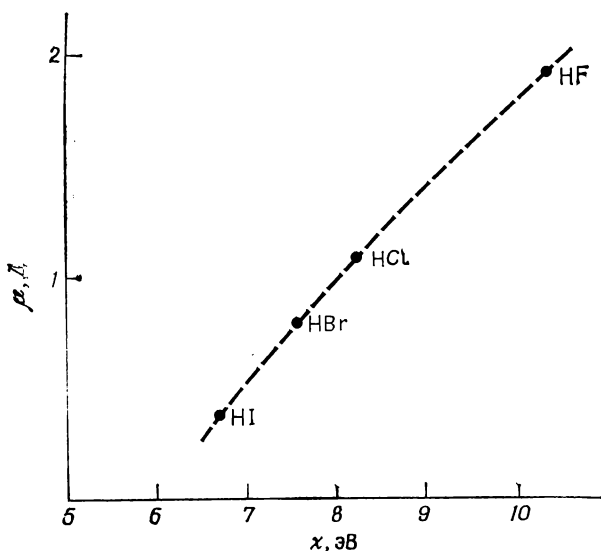


Рис 4.2. Корреляция между дипольным моментом и электроотрицательностью (по Малликону) для атома галогена в галогеноводородах.

Дипольные моменты даны в дебаях.  $1\text{Д} = 10^{-18}$  эл. ст. ед.  $\cdot$  см  $= 3,336 \cdot 10^{-30}$  Кл  $\cdot$  м.

зависеть от типа связи, в которой он участвует. Так, ацетилен проявляет гораздо более выраженные кислотные свойства, чем метан. Отсюда следует вывод, что атом углерода в ацетилене более электроотрицателен, чем атом углерода в метане.

### 4.3. Атомные радиусы

Концепция атомных радиусов не является строго определенной. Их значение зависит либо от метода расчета на основе атомных волновых функций, либо от экспериментальной величины, из которой они определяются. Однако эта концепция качественно полезна, так как позволяет оценить, насколько сближаются атомы в случае, когда имеется или отсутствует химическая связь.

Полезными оказались три типа атомных радиусов. Во-первых, так называемые *вандерваальсовы радиусы*, служащие мерой эффективного радиуса атома в отсутствие химической связи. Другими словами, если два атома в молекуле, которые не связаны в обычном смысле слова, находятся на расстоянии, меньшем суммы их вандерваальсовых радиусов, то должно наблюдаться их стерическое отталкивание, заставляющее атомы

Таблица 4.7

Значения атомных радиусов (Å) согласно различным определениям

Элемент	Радиус максимальной плотности [2]	Вандерваальсов радиус по Полингу [3]	Ковалентный радиус для простой связи [4]	Ионный радиус [3]
H	0,53	1,2	0,28	1,54 (H <sup>-</sup> )
He	0,30			
Li	1,50			0,68 (Li <sup>+</sup> )
Be	1,19			0,35 (Be <sup>2+</sup> )
B	0,85			0,23 (B <sup>3+</sup> )
C	0,66		0,77	
N	0,53	1,5	0,70	
O	0,45	1,40	0,66	1,32 (O <sup>2-</sup> )
F	0,38	1,35	0,64	1,33 (F <sup>-</sup> )
Ne	0,32			
Na	1,55			0,97 (Na <sup>+</sup> )
Mg	1,32			0,66 (Mg <sup>2+</sup> )
Al	1,21			0,51 (Al <sup>3+</sup> )
Si	1,06		1,17	
P	0,92	1,9	1,10	
S	0,82	1,85	1,04	1,84 (S <sup>2-</sup> )
Cl	0,75	1,80	0,99	1,81 (Cl <sup>-</sup> )
Ar	0,67			

разойтись на расстояние, равное сумме их радиусов. Другие два радиуса — *ковалентный* и *ионный* — представляют собой эффективные радиусы для случаев ковалентной или ионной связей. Тот факт, что они различаются, означает, что предсказательная ценность этих радиусов для описания соединений с частично ковалентной и частично ионной связью всегда ограничена.

В табл. 4.7 приведены значения этих типов атомных радиусов, а также вычисленная величина радиуса максимальной электронной плотности наиболее диффузной атомной орбитали, найденной по методу ССП. Последний представляет собой расстояние от ядра, на котором с максимальной вероятностью можно обнаружить электрон. Более всего согласуются между собой радиус максимальной плотности и вандерваальсов радиус. Определение как ковалентного, так и ионного радиусов сталкивается с проблемой, как представить экспериментальное межъядерное расстояние в виде суммы двух атомных радиусов. Исходя из одних и тех же длин связей, можно построить разные шкалы атомных радиусов. Поскольку понятие о размерах атомов само по себе не является строгим, то не столь уж важно, на основе какого метода определены радиусы атомов. Так, недавно стало ясно, что общепринятые значения ионных радиусов (приведенные в табл. 4.7) не согласуются со значениями, измеренными методом дифракции рентгеновских лучей на ионных кристаллах [5]. Такие измерения со всей очевидностью показали, что вопреки обычным предположениям радиус иона не является постоянной величиной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Christophorou L. G.*, Atomic and Molecular Radiation Physics, Wiley-Interscience, New York, 1971.
2. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Atomic Structure, vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1960.
3. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Co., 56 th Edition, Cleveland, Ohio, 1975.
4. *Cotton F. A., Wilkinson G.*, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience, Cleveland, Ohio, 1975; New York, 1962, 1966.  
Имеется перевод изд. 1966 г.: Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. — М.: Мир, 1969.
5. *Morris D. F. C.*, Structure and Bonding, 4, 63 (1968).

# Молекулярные электронные волновые функции

### 5.1. Разделение электронного и ядерного движений

Простейшая молекулярная система  $\text{H}_2^+$  содержит один электрон и два протона. Волновая функция, которая определяла бы положение каждой из частиц, была бы функцией девяти переменных (по три пространственные координаты для каждой частицы). Однако в отсутствие внешних полей достаточно определить положение частиц относительно друг друга. Это можно сделать, выбрав начало координат в центре масс системы. Таким образом, волновая функция, описывающая относительное положение частиц, будет функцией только шести переменных. Но и это число переменных слишком велико, тем более что речь идет о простейшей молекуле.

С увеличением числа переменных получить точное решение уравнения Шрёдингера становится все труднее. Поэтому крайне желателен какой-нибудь метод, который позволил бы уменьшить число переменных, подлежащих одновременному рассмотрению. К счастью, для молекул существует приближение, которое почти во всех случаях дает прекрасные результаты. Оно заключается в раздельном рассмотрении электронного и ядерного движений. Такое разделение возможно потому, что ядра намного тяжелее электронов ( $m_{\text{H}}/m_e = 1836$ ), и с достаточной степенью точности можно считать, что электроны мгновенно приспособливают свое движение к движению ядер. Другими словами, волновая функция электронов зависит от положений ядер, но не от их импульсов.

Это разделение электронного и ядерного движений было впервые в 1927 г. корректно сформулировано Борном и Оппенгеймером. Хотя математические детали этого приближения для большинства химиков не представляют интереса, получающиеся результаты крайне важны, поскольку только в рамках этого приближения можно ввести представление о поверхности потенциальной энергии молекулы, а поверхность потенциальной энергии — это основа понимания структуры молекул, спектроскопии и химической кинетики. Весь опыт молекулярной спектроскопии показывает, что с хорошим приближением можно говорить порознь о вращательной, колебательной и электронной энергии молекул. Это значит, что для молекулярных волновых

функций приближение Борна — Оппенгеймера служит хорошим исходным приближением. Ввиду важности приближения Борна — Оппенгеймера стоит хотя бы в общих чертах рассмотреть основные математические соотношения, лежащие в его основе.

Полный гамильтониан молекулы есть сумма членов, соответствующих кинетической энергии ( $T$ ) и потенциальной энергии ( $V$ ), которые можно записать следующим образом:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (5.1)$$

где индексы  $e$  и  $n$  относятся соответственно к электронам и ядрам. Следует отметить, что в этом уравнении не учтены некоторые малые члены, зависящие от спинов электронов и ядер. В соответствии с уравнением (2.21) операторы кинетической энергии являются дифференциальными операторами, а члены, соответствующие потенциальной энергии, имеют тот же вид, что и в классической механике. Так, оператор отталкивания между электронами  $V_{ee}$  в атомных единицах имеет вид

$$V_{ee} = \sum_{i, j > i} (r_{ij})^{-1}, \quad (5.2)$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между электронами  $i$  и  $j$ .

Если из выражения (5.1) убрать член, соответствующий кинетической энергии ядер, то оставшаяся часть будет представлять собой гамильтониан для неподвижных ядер, который называют *электронным гамильтонианом*  $\mathcal{H}_e$ .

$$\mathcal{H}_e = \mathcal{H} - T_n. \quad (5.3)$$

Оператор  $\mathcal{H}_e$  зависит от положений как электронов, так и ядер, потому что от них зависит  $V_{en}$ , но для любой конкретной конфигурации ядер  $\mathcal{H}_e$  содержит в качестве переменных лишь координаты электронов. Решения уравнения Шрёдингера

$$\mathcal{H}_e \psi_i^e = E_i^e \psi_i^e \quad (5.4)$$

определяют электронные волновые функции  $\psi_i^e$  и электронные энергии  $E_i^e$ , которые характерны для рассматриваемой ядерной конфигурации.

Решая уравнение (5.4) для системы  $\text{H}_2^+$ , для каждого межъядерного расстояния  $R$  получим волновую функцию электрона, зависящую от его радиус-вектора  $\mathbf{r}$  (показанного на рис. 5.2).  $E_0^e(R)$  для наинизшего по энергии решения уравнения (5.4) в случае  $\text{H}_2^+$  имеет вид, приведенный на рис. 5.1, — это типичная кривая потенциальной энергии стабильных двухатомных молекул. Контуры волновой функции  $\psi_0^e(\mathbf{r}, R)$  для нескольких значений  $R$  показаны на рис. 5.2; эта волновая функция цилиндрически симметрична относительно межъядерной оси.

Энергия  $E_i^e$  в уравнении (5.4) называется *потенциальной энергией*, поскольку она представляет собой потенциальную энергию, в которой движутся ядра. Другими словами, гамильтониан, определяющий движение ядер, есть

$$\mathcal{H}_n = T_n + E_i^e \quad (5.5)$$

и зависит лишь от координат ядер. Электронные потенциальные энергии имеют индекс  $i$ , который свидетельствует о том, что каждому электронному состоянию  $\psi_i^e$ , представляющему решение уравнения (5.4), соответствует своя кривая потенциальной энергии (для двухатомной молекулы) или многомерная поверхность потенциальной энергии  $E_i^{(e)}$  (для многоатомной молекулы). Решения уравнения Шрёдингера

$$(T_n + E_i^e) \psi^{n(i)} = E^{(i)} \psi^{n(i)} \quad (5.6)$$

определяют ядерные волновые функции  $\psi^{n(i)}$  и полные энергии  $E^{(i)}$ . Методы решения уравнения (5.6) и обсуждение ядерных волновых функций и энергий, каждую из которых можно разделить на колебательную и вращательную части, даны в книгах по молекулярной спектроскопии.

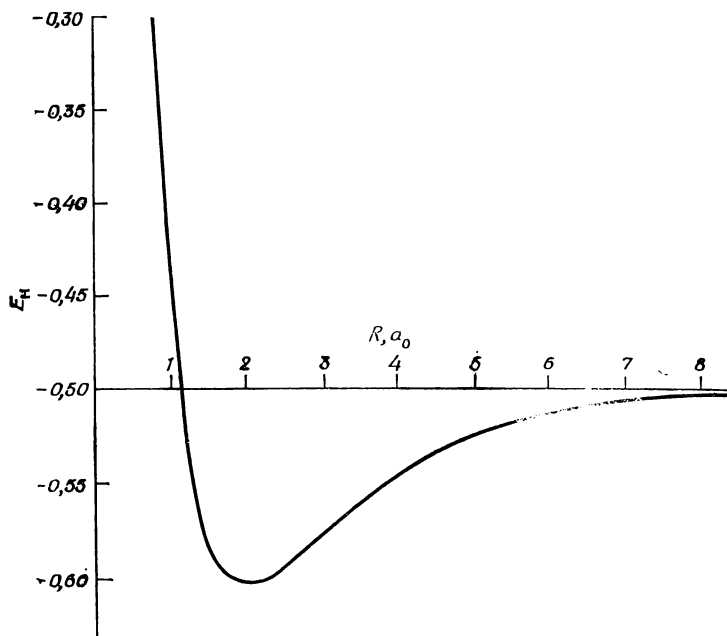


Рис. 5.1. Электронная энергия основного состояния системы  $H_2^+$  в зависимости от межъядерного расстояния.

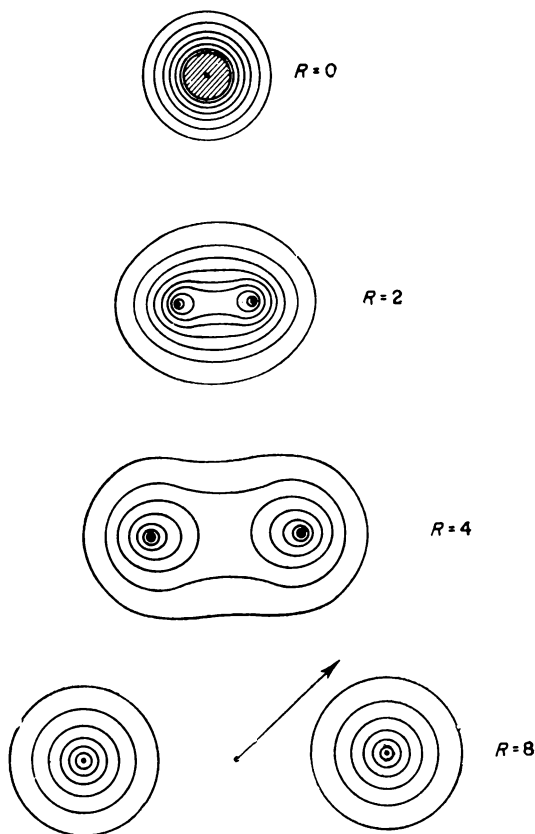


Рис. 5.2 Контурные волновой функции основного состояния системы  $\text{H}_2^+$  [ $\psi_0(\mathbf{r})$ ] для некоторых значений межъядерного расстояния  $R, a_0$ .

Внешнему контуру соответствует значение 0,05. По мере приближения к ядру значения волновой функции на контурах увеличиваются с интервалом 0,05. Для  $R=0$  контуры расположены слишком близко, чтобы их можно было представить графически.

Полная волновая функция молекулы в приближении Борна — Оппенгеймера имеет вид произведения электронной и ядерной частей. Например,  $k$ -е ядерное состояние, соответствующее  $i$ -му электронному состоянию, имеет энергию  $E_k^{(i)}$  и волновую функцию

$$\Psi_{ki} = \psi_i^e \psi_k^{n(i)}. \quad (5.7)$$

В предположении, что оператор кинетической энергии ядер  $T_n$  не действует на электронную волновую функцию  $\psi_i^e$  — выражение (5.7) будет решением полного уравнения Шрёдингера для молекулы

$$\mathcal{H}\Psi_{ki} = E_k^{(i)}\Psi_{ki}. \quad (5.8)$$



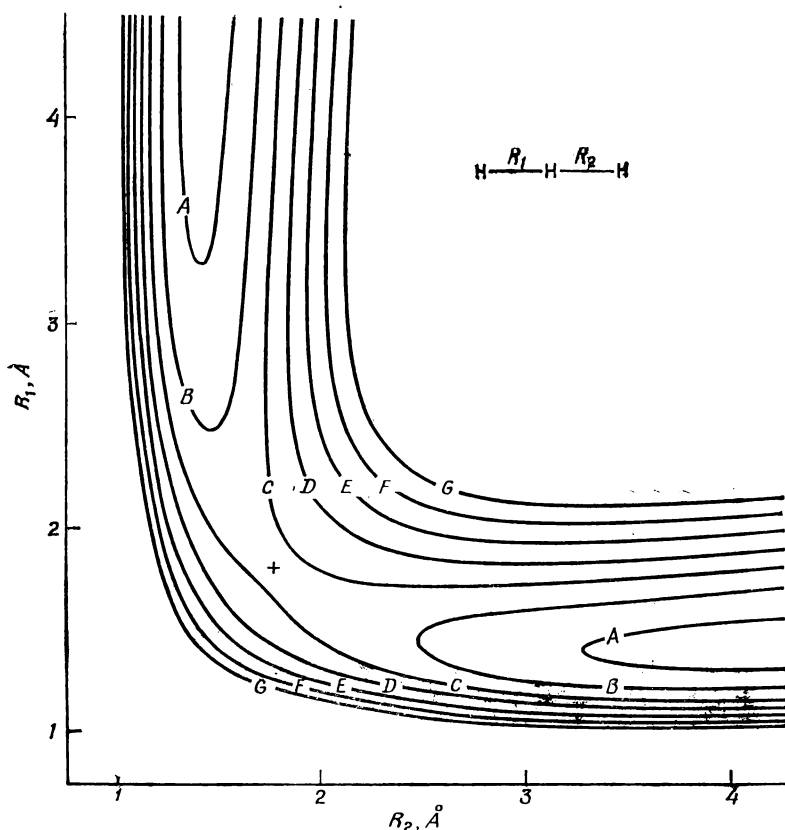


Рис. 5.3. Контуры поверхности потенциальной энергии для коллинеарных конфигураций системы  $H_3$

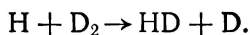
Контур А соответствует энергии, на 0,1 эВ ( $9,65 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) большей, чем энергия системы  $H + H_2(r_e)$ . Последующие контуры даны с интервалом 0,2 эВ. Контур для энергий, больших 1,3 эВ, не приведен.

Поскольку  $T_n$  — дифференциальный оператор, это эквивалентно предположению, что  $\psi_i^e$  — медленно меняющаяся функция координат ядер. За исключением особых случаев, которые не будут здесь рассмотрены, это предположение является оправданным.

Были проведены расчеты с целью оценки ошибок, вносимых приближением Борна — Оппенгеймера. Одним из наименее благоприятных в этом смысле примеров является молекула  $H_2$ , поскольку она имеет самые легкие ядра. В результате вычислений [1] было найдено, что для нее погрешность в рассчитанных энергиях диссоциации составляет менее  $100 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ,

или примерно 0,03% полной энергии диссоциации. Для других молекул такая ошибка была бы много меньше, чем погрешности, вносимые приближенным решением электронного уравнения Шрёдингера, поэтому ею можно пренебречь.

Кривые потенциальной энергии для большинства стабильных двухатомных молекул в их основных состояниях хорошо известны из спектроскопии. Известны также кривые для многих возбужденных состояний. О поверхностях потенциальной энергии многоатомных молекул известно гораздо меньше. Даже для трехатомных молекул поверхность потенциальной энергии является функцией трех переменных, необходимых для однозначного задания относительных положений ядер, поэтому полностью графически представить такие поверхности трудно. На рис. 5.3 приведены контуры поверхности потенциальной энергии, рассчитанные для системы  $\text{H}_3$  в случае, когда все ядра находятся на одной линии. Знание этой поверхности важно для понимания элементарной реакции



Стоит отметить, что массы ядер входят в гамильтониан лишь через оператор кинетической энергии ядер, электронный гамильтониан от них не зависит, и поэтому, например, системы  $\text{H}_3$  и  $\text{HD}_2$  имеют одну и ту же поверхность потенциальной энергии.

## 5.2. Электронные волновые функции и наблюдаемые

Когда проводят количественные измерения в физике, то регистрируют факты, подобные показаниям самописца или щелчкам счетчика Гейгера. Это и есть наблюдения. Термин «наблюдаемые» в квантовой механике означает не только то, что действительно можно видеть, а обозначает любую величину, которая в принципе может быть измерена. Существует важное различие между волновой функцией, вид которой зависит от выбора координат (переменных), описывающих систему, и которая сама не является наблюдаемой, и, например, дипольным моментом, принимающим значение, не зависящее от того, какой метод используют для его расчета или измерения. Поэтому дипольный момент называют *наблюдаемой*, хотя в действительности для его определения экспериментально можно измерять электрическую емкость.

В разд. 2.4 была описана взаимосвязь между электронной волновой функцией и пространственным распределением вероятности для электронов. Существует более общее соотношение между волновой функцией и любой наблюдаемой, которое необходимо рассмотреть. Это соотношение можно считать

одним из постулатов квантовой механики. Другими словами, его истинность основана не на том, что оно может быть доказано, исходя из более фундаментальных постулатов или аксиом, а на том, что результаты, полученные при его помощи, находятся в согласии с экспериментом.

Каждая наблюдаемая характеризуется в квантовой механике оператором\* (например,  $\mathbf{B}$ ). Среднее значение этой наблюдаемой ( $\bar{b}$ ) в состоянии, описываемом нормированной волновой функцией  $\Psi$ , дается интегралом

$$\bar{b} = \int \Psi^* \mathbf{B} \Psi dv. \quad (5.9)$$

Интегрирование здесь проводят по полному пространству всех переменных, от которых зависит  $\Psi$ .

Существуют простые правила для определения вида оператора, соответствующего любой наблюдаемой. В классической механике наблюдаемая может быть записана как функция координат  $(x, y, z)$  и импульсов  $(p_x, p_y, p_z)$  системы. Соответствующий квантовомеханический оператор можно получить из этой функции заменой импульсных переменных операторами частных производных

$$\left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Для систем, находящихся в электрическом или магнитном полях, правила замены другие. Однако в данной книге не будет необходимости воспользоваться ими.

В качестве примера применения выражения (5.9) вычислим среднее значение координаты  $x$  и средний импульс в этом направлении для электрона на орбитали с волновой функцией  $\psi$ . Соответствующие выражения имеют вид

$$\bar{x} = \int \psi^* x \psi dv, \quad (5.10)$$

$$\bar{p}_x = \int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dv. \quad (5.11)$$

В первом выражении  $x$  есть просто множитель в подынтегральном выражении, и его положение там не играет роли, вследствие чего можно записать

$$\bar{x} = \int \psi^* \psi x dv = \int P x dv, \quad (5.12)$$

---

\* Абстрактные операторы в противоположность их явным выражениям обычно пишут полужирными буквами. Среднее значение обозначают чертой сверху, например  $\bar{b}$ .

где  $P$  — плотность вероятности для данной волновой функции

$$P = \psi^* \psi. \quad (5.13)$$

Аналогичное соотношение между  $\bar{p}_x$  и производной от  $P$ , вообще говоря, нельзя установить, поскольку положение оператора в формуле (5.11) указывает на то, что дифференцируется лишь волновая функция в правой части подынтегрального выражения\*. Это значит, что знания одной только плотности вероятности еще недостаточно для расчета всех наблюдаемых. Волновая функция неявно содержит в себе больше информации, чем плотность вероятности.

Данное выше правило позволяет рассчитать энергию системы, зная ее волновую функцию. Квантовомеханический оператор энергии, представляющий собой наблюдаемую, есть гамильтониан. Как было показано в гл. 2, замена импульса дифференциальным оператором (2.23) позволяет перейти от классического гамильтониана, представляющего собой энергию, выраженную через координаты и импульсы, к соответствующему квантовомеханическому гамильтониану. Поэтому, согласно формуле (5.9), среднее или ожидаемое значение энергии можно представить в виде

$$\bar{E} = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dv. \quad (5.14)$$

Важность выражения (5.14) состоит в том, что оно дает метод вычисления *приближенного* значения энергии, исходя из волновой функции, представляющей собой *приближенное* решение уравнения Шрёдингера. Для большинства систем, интересующих химиков, единственное, что можно получить, это приближенные решения. Если записать уравнение Шрёдингера (2.27) в виде

$$\frac{\mathcal{H}\Psi}{\Psi} = E, \quad (5.15)$$

то для точного решения функция в левой части этого уравнения должна быть постоянной, т. е. при вычислении  $\mathcal{H}\Psi/\Psi$  в нескольких точках пространства всегда должны получаться одни и те же значения. Однако если  $\Psi$  — лишь приближенное решение уравнения Шрёдингера, то  $\mathcal{H}\Psi/\Psi$  не есть постоянная, а изменяется от точки к точке. При этом возникает вопрос, каким образом в этом случае необходимо вычислять энергию. Были предприняты попытки определить энергию как среднее от  $\mathcal{H}\Psi/\Psi$  по всему пространству. При этом, однако, возникает трудность, связанная с тем, что в одних точках  $\Psi$  может быть

\* Рассмотрение случая  $\psi = \exp(ikx)$  может служить иллюстрацией различия между  $\int \psi^* \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dv$  и  $i\hbar \int \frac{d}{dx} P dv$ .

ближе к точной волновой функции, чем в других. Отсюда следует, что в этом среднем одним точкам следует придать больший вес по сравнению с другими. Но удовлетворительного во всех отношениях метода, позволяющего сделать это, пока не было найдено.

Как будет видно в дальнейшем, в противоположность названной трудности уравнение (5.14) указывает надежный путь для получения приближенных значений энергий. Остается открытым вопрос, как вычислять приближенные волновые функции, которые затем будут подставлены в уравнение (5.14). Этот вопрос будет рассмотрен в следующей главе.

Следует отметить, что уравнение (5.14) согласуется с уравнением Шрёдингера, если  $\Psi$  есть точное решение. Это можно показать, умножая обе части уравнения Шрёдингера на  $\Psi^*$  и интегрируя по всему пространству, т. е. из

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (5.16)$$

следует

$$\Psi^* \mathcal{H}\Psi = \Psi^* E\Psi \quad (5.17)$$

и далее

$$\int \Psi^* \mathcal{H}\Psi dv = \int \Psi^* E\Psi dv. \quad (5.18)$$

Для точного решения уравнения (5.16)  $E$  — постоянная, ее можно вынести за знак интеграла (5.18), после чего получим

$$\int \Psi^* \mathcal{H}\Psi dv = E \int \Psi^* \Psi dv = E, \quad (5.19)$$

при условии, что  $\Psi$  — нормированная волновая функция.

Для  $n$ -электронной волновой функции плотность вероятности  $\Psi^* \Psi$  есть функция  $3n$ -пространственных переменных, а также спинов электронов. Столь сложные функции не представляют большого интереса. Необходимо преобразовать их в одноэлектронные плотности, которые являются функциями в трехмерном пространстве, и их можно сопоставить с электронными плотностями, установленными экспериментально по рассеянию рентгеновских лучей. Это просто сделать, если электронную волновую функцию рассматривать в орбитальном приближении, описанном в разд. 3.4, так как в этом случае полная электронная плотность получается суммированием вкладов от каждой орбитали.

Орбиталь по определению есть одноэлектронная функция, каждая  $\psi_i$ -орбиталь непосредственно дает одноэлектронную плотность в соответствии с формулой

$$P_i(\mathbf{r}) = \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (5.20)$$

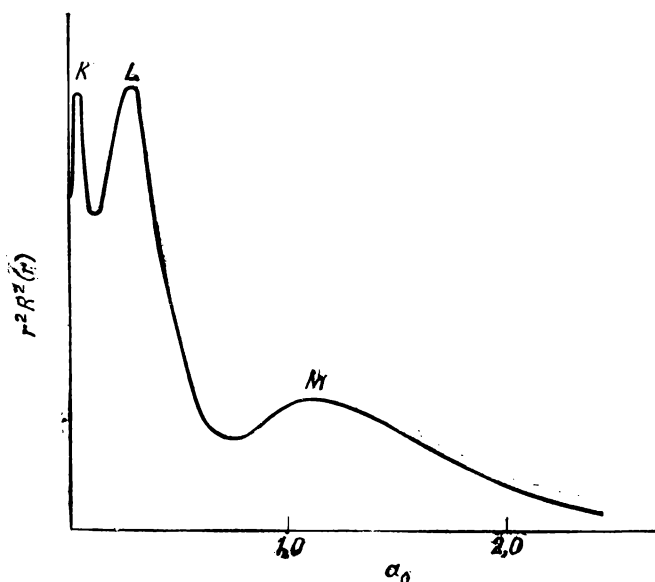


Рис. 5.4. Радиальная электронная плотность  $r^2 R^2(r)$  для иона  $K^+$ , рассчитанная по методу Хартри — Фока.

Общая плотность есть

$$P(r) = \sum_i n_i P_i(r), \quad (5.21)$$

где  $n_i$  — число электронов (0,1 или 2) на орбитали  $\psi_i$ , максимальное число электронов (2) определяется принципом Паули. На рис. 5.4 приведена радиальная электронная плотность  $r^2 R^2(r)$  как функция радиальной координаты  $r$  (ср. с рис. 3.4), рассчитанная исходя из хартри-фоковских орбиталей иона  $K^+$ . Три пика обусловлены вкладами  $1s$ -электронов,  $2s$ - и  $2p$ -электронов и  $3s$ - и  $3p$ -электронов. Эти электроны образуют соответственно  $K$ -,  $L$ - и  $M$ -оболочки. Для всех атомов, за исключением самых тяжелых, электронные плотности были рассчитаны с точностью, достаточной для интерпретации большинства экспериментальных данных. В частности, на основе этих плотностей были рассчитаны амплитуды рассеяния рентгеновских лучей на отдельных атомах, которые были затем применены для анализа структуры молекул, изученных методом дифракции рентгеновских лучей.

Из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей для молекул можно определить электронные плотности, показывающие в свою очередь, как меняются положения электронов при

образовании атомами химических связей. Конечное разрешение в эксперименте по рассеянию рентгеновских лучей и допущения, принятые при анализе экспериментальных данных, приводят к определенной неточности в получающихся картах электронной плотности. Но, как видно из примера, приведенного на рис. 5.5, имеется множество данных, позволяющих оценить точность молекулярных электронных волновых функций. Для рассматриваемого случая молекулы 1, 2, 3-трицианоциклопропана [2] видно, что в соединениях с небольшим углеродным кольцом, которые химии обычно относят к стереонапряженным, сгущение электронной плотности находится вне треугольника, образованного ядрами углерода, а не вдоль линии, соединяющей ядра, что характерно для соединений с ненапряженными связями.

Одной из величин, представляющей значительный интерес для химии, которую можно непосредственно рассчитать из электронной плотности, является дипольный момент. Дипольный момент электронной плотности вероятности  $P(\mathbf{r})$  есть векторная величина

$$\mu_e = -e \int P(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{v}. \quad (5.22)$$

Чтобы обеспечить правильную размерность, здесь введен заряд электрона  $-e$ , однако в атомных единицах  $e = 1$ . Знак минус

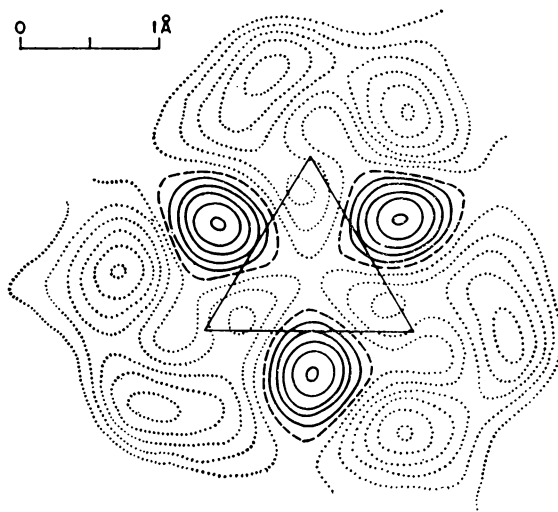


Рис. 5.5 Разность между электронной плотностью в молекуле 1, 2, 3-трицианоциклопропана и суммой электронных плотностей составляющих ее атомов

Разность приведена в виде контуров в плоскости кольца.  
— положительные значения разностей, ··· отрицательные значения разностей: --- нулевое значение разности. Интервал между контурами составляет  $0,01 e \text{ Å}^{-3}$ .

принят в соответствии с обычным определением знака молекулярного дипольного момента. Ядра также вносят вклад в полный дипольный момент, равный

$$\mu_n = e \sum_k Z_k \mathbf{r}_k. \quad (5.23)$$

Полный дипольный момент тогда равен  $\mu_e + \mu_n$ . Для нейтральных молекул его величина не зависит от выбора точки, относительно которой определяется вектор  $\mathbf{r}$ . В табл. 5.1 приведены значения дипольных моментов, рассчитанные для ряда двухатомных молекул. Рассчитанные данные получены для ССП-орбиталей (см. разд. 3.4 и 5.3) и для более точных волновых функций. В большинстве случаев разница между ними невелика, и их согласие с экспериментом хорошее. Исключение составляет случай СО, для которого результат, полученный в рамках орбитальной модели, имеет неверный знак (знак может быть определен из измерений магнитных моментов вращательных состояний в изотопозамещенных молекулах).

Позднее будут рассмотрены и другие свойства молекул, которые можно рассчитывать на основе квантовой механики. Но перед этим необходимо более подробно рассмотреть концепцию молекулярной орбитали.

Таблица 5.1

**Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений дипольных моментов некоторых двухатомных молекул [3]**

В каждом случае положительному дипольному моменту молекулы АВ соответствует конфигурация  $A^+B^-$ .  
Экспериментальное значение для ClF было недавно получено в [4]

Молекула	Метод молекулярных орбиталей	Более точный расчет	Экспериментальное значение, Д
LiH	6,001	5,814	5,828
HF	1,934	1,816	1,826
CO	0,280	-0,121	-0,112
CS	-1,56	-2,03	-1,97
ClF	1,096	0,839	0,85

### 5.3. Молекулярные орбитали двухатомных молекул

В разд. 3.4 была рассмотрена концепция орбитали многоэлектронного атома и описан метод самосогласованного поля для расчета орбитальных волновых функций. Эту концепцию можно без всяких затруднений обобщить на случай молекул.



Молекулярная орбиталь есть волновая функция электрона в молекуле, движущегося под влиянием потенциала притяжения к ядрам и усредненного потенциала отталкивания со стороны других электронов.

Молекулярные орбитали, как правило, представляют собой более сложные математические функции, чем атомные орбитали, так как для них потенциал притяжения определяется не одним, а несколькими ядрами. Кроме того, для них в отличие от атомов при определении отталкивательной части потенциала обычно не проводят какого-либо сферического усреднения электронной плотности. Таким образом, эффективный потенциал для атомной орбитали является сферически-симметричным, а для молекулярной нет.

В следующей главе будет приведен общий метод расчета волновых функций и энергий молекулярных орбиталей. В данном разделе будет лишь кратко обсуждено решение уравнения Шрёдингера для простой молекулярной системы  $H_2^+$ . Эта одноэлектронная молекула играет ту же роль при расчетах молекулярных волновых функций, что и атом водорода при расчетах атомных волновых функций. Электронное уравнение Шрёдингера для системы  $H_2^+$  можно решить точно, причем волновые функции обладают определенными характерными особенностями, присущими орбиталям и другим двухатомных молекул, а во многих важных аспектах и орбиталям многоатомных молекул.

Потенциал системы  $H_2^+$  обладает аксиальной симметрией, т. е. он не зависит от угла  $\varphi$ , определяющего вращение вокруг оси, проходящей через ядра. Молекулярные орбитали для  $H_2^+$  можно поэтому записать в виде произведения функции, зависящей от  $\varphi$ , и функции от двух других переменных  $r$  и  $\vartheta$ :

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \Omega(r, \vartheta) \Phi(\varphi). \quad (5.24)$$

Координаты  $\varphi$ ,  $r$  и  $\vartheta$  определены на рис. 5.6. При помощи подходящего выбора координат можно провести дальнейшее разделение переменных в функции  $\Omega$ . Однако здесь это будет опущено.

Угловая часть волновой функции  $\Phi$  является решением дифференциального уравнения, не зависящего от заряда ядер. Поэтому эти функции одни и те же для орбиталей всех двухатомных молекул (здесь имеет место аналогия с угловыми функциями (3.12), имеющими один и тот же вид для всех атомных орбиталей). Их явный вид

$$\Phi(\varphi) = \begin{cases} \cos \lambda \varphi \\ \sin \lambda \varphi, \end{cases} \quad (5.25)$$

где  $\lambda$  равно нулю или целому числу. Для  $\lambda = 0$  имеется только одна функция (косинус), и она имеет постоянное значение. Для

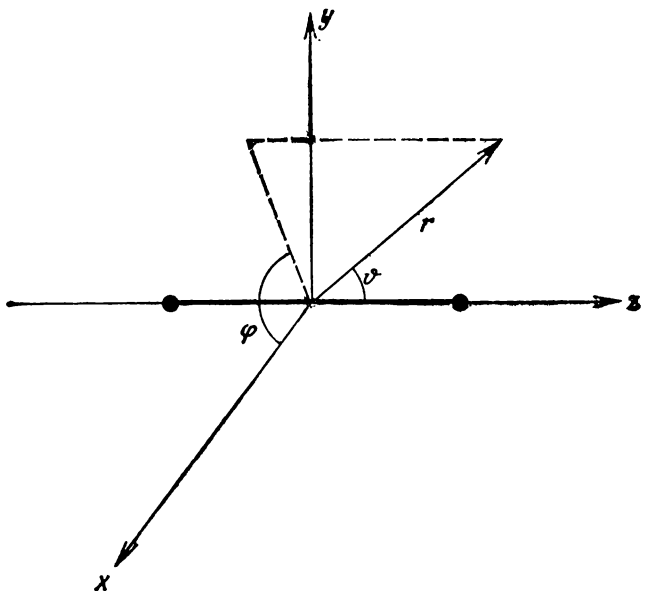


Рис. 5.6. Координаты, используемые для построения волновых функций системы  $\text{H}_2^+$  согласно уравнению (5.24).

целых значений  $\lambda$  два решения (5.25) соответствуют двукратно вырожденным, т. е. имеющим одну и ту же энергию, орбиталям.

Постоянная  $\lambda$  аналогична квантовому числу  $m$  для атомных орбиталей, она определяет проекцию углового момента электронов на межъядерную ось. Молекулярные орбитали обозначают греческими эквивалентами спектроскопических символов ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  и т. д.), применяемых для идентификации атомных орбиталей:

$$\begin{aligned} \lambda &= 0, 1, 2, \dots \\ \text{символ} &= \sigma, \pi, \delta, \dots \end{aligned} \quad (5.26)$$

На рис. 5.7 приведены полярные диаграммы для  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -орбиталей двухатомных молекул. Из рисунка видно большое сходство этих диаграмм с некоторыми полярными диаграммами для атомных орбиталей, приведенными на рис. 3.5. В следующей главе будет использовано это важное сходство.

На рис. 5.2, который уже был упомянут в другой связи, приведены контуры функции  $\Omega(r, \theta)$  для наинизшего по энергии состояния иона  $\text{H}_2^+$ . Эта функция обладает цилиндрической симметрией относительно межъядерной оси и поэтому классифицируется как  $\sigma$ -орбиталь. Приведен вид орбитали для четырех

разных значений межъядерного расстояния  $R$ . При больших расстояниях контуры сферически-симметричны относительно каждого ядра. Это, очевидно, соответствует диссоциации на два атома (с равной вероятностью нахождения электрона около каждого из ядер). Для очень малых межатомных расстояний орбитали становятся сферически-симметричными относительно общего центра двух ядер, и в предельном случае, когда два ядра сливаются (так называемый случай объединенного атома), возникает  $1s$ -орбиталь иона  $\text{He}^+$ . В промежуточной области контуры имеют форму искаженных эллипсоидов.

Равновесное межъядерное расстояние для  $\text{H}_2^+$  равно  $2a_0$ . На рис. 5.8 приведены контуры некоторых низлежащих состояний системы  $\text{H}_2^+$  для этого межъядерного расстояния. Орбитали помечены дополнительными индексами  $g$  или  $u$ , которые аналогично индексам  $\sigma$ ,  $\pi$  и т. д. определяют их общие характеристики. Орбитали, помеченные индексом  $g$ , симметричны относительно инверсии в центре молекулы. Это значит, что в декартовых координатах, определенных относительно центра молекулы, значения волновой функции в точках  $x, y, z$  и  $-x, -y, -z$  совпадают. Орбитали, помеченные индексом  $u$ , антисимметричны, т. е. волновые функции в этих точках имеют противоположные знаки. Более подробно смысл обозначений будет рассмотрен при обсуждении симметрии в гл. 7. Наконец, введем целое число,

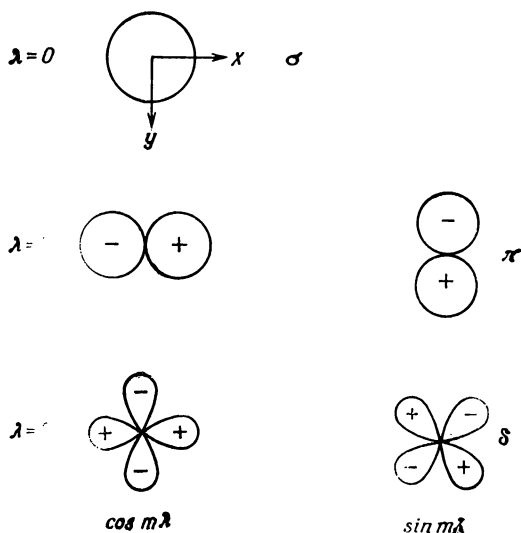


Рис. 5.7. Полярные диаграммы для молекулярных  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -орбиталей двух-атомных молекул.

Ядра расположены вдоль оси  $z$  (перпендикулярной плоскости рисунка).

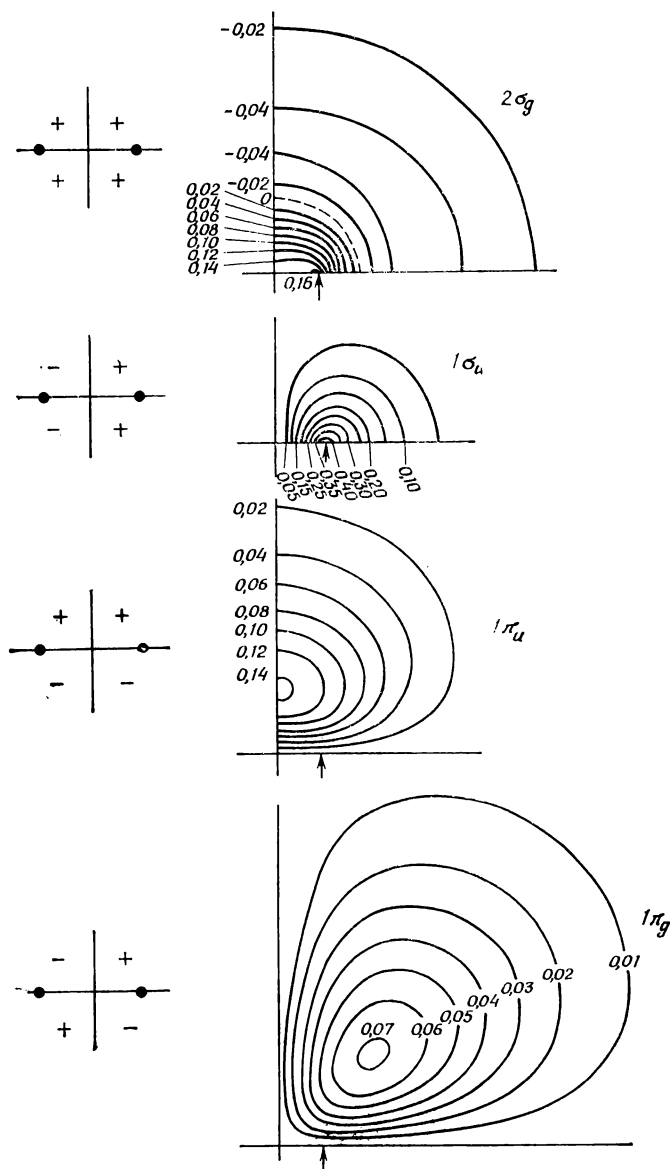


Рис. 5.8. Контуры некоторых наинизших по энергии орбиталей системы  $\text{H}_2^+$ . Контуры приведены лишь для одного квадранта в плоскости  $xz$ . Относительные знаки для всех квадрантов показаны слева. Положение одного из ядер показано стрелкой.

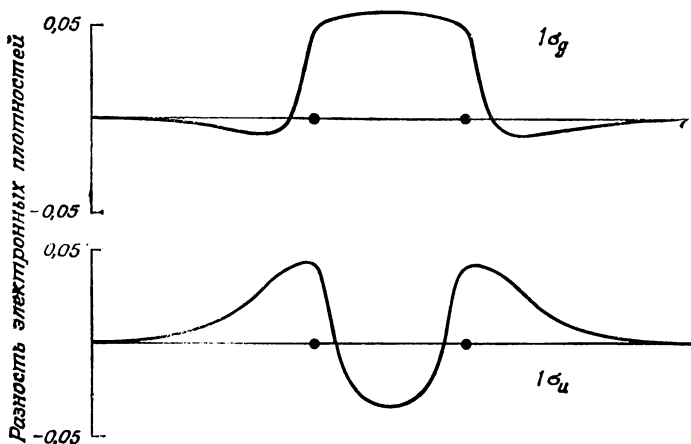


Рис. 5.9. Разности между электронными плотностями для  $1\sigma_g$ - и  $1\sigma_u$ -состояний системы  $\text{H}_2^+$  и электронной плотностью, соответствующей электрону, поровну распределенному между двумя  $1s$ -орбиталями атома водорода. Значения этих разностей приведены вдоль линии, соединяющей ядра. Расстояние между ядрами равно  $2a_0$ .

нумерующее состояния в порядке увеличения их энергий. Оно имеет определенное сходство с главным квантовым числом для атомных орбиталей.

На рис. 5.1 приведена кривая потенциальной энергии основного состояния системы  $\text{H}_2^+$ . Интересно сравнить ее с классической электростатической энергией протона и атома водорода. Если протон находится вне электронного облака атома водорода, энергия электростатического взаимодействия равна нулю. По мере его проникновения в глубь электронной оболочки возникает отталкивание, обусловленное тем, что ядерно-ядерное отталкивание возрастает быстрее, чем ядерно-электронное притяжение. Это может служить подтверждением того, что энергия связи обусловлена перестройкой электронов при сближении двух ядер.

На рис. 5.9 приведена разность между электронной плотностью основного состояния  $\text{H}_2^+$  и электронной плотностью, соответствующей электрону, равномерно распределенному между двумя водородными  $1s$ -орбиталями. Этот рисунок иллюстрирует изменение электронной плотности при образовании химической связи. Видно, что электрон смещается в область между двумя ядрами. Это та область, где на электрон воздействует наибольшее притяжение со стороны ядер. Уменьшение потенциальной энергии электронов отчасти компенсируется увеличением их кинетической энергии, но в целом именно потенциальная энергия является доминирующей, и поэтому полная энергия понижается.

В действительности существует общая теорема, справедливая как в классической, так и в квантовой механике и называемая *теоремой вириала*, из которой следует, что для частиц, взаимодействующих посредством кулоновских сил, полная энергия составляет половину потенциальной энергии. Таким образом, если при образовании химической связи потенциальная энергия понижается, то и полная энергия также понижается.

Низшая по энергии молекулярная орбиталь системы  $\text{H}_2^+$  по очевидным причинам называется *связывающей* орбиталью. Следующее состояние  $1\sigma_u$  имеет энергию, превышающую энергию разобщенных атомов H и иона  $\text{H}^+$ . Такую орбиталь называют *разрыхляющей*. Эти термины будут широко применяться во всем дальнейшем изложении. На рис. 5.9 показана также разность электронных плотностей для разрыхляющей орбитали. Видно, что в этом состоянии электроны удалены из области между ядрами, поэтому причина отталкивания ядер очевидна.

Молекулярные орбитали всех двухатомных молекул имеют общий вид, даваемый выражением (5.24). Кроме того, это выражение также применимо и для линейных многоатомных молекул, таких, как диоксид углерода или ацетилен, поскольку в рамках ССП-приближения эффективный потенциал, действующий на электрон в таких молекулах, не зависит от угла  $\phi$ . Для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами (гомоядерных молекул) орбитали могут быть также помечены дополнительно индексами  $g$  или  $u$ .

В гл. 4 было показано, как можно понять электронную структуру основных состояний атомов, используя боровскую процедуру заполнения орбиталей. В ней электроны последовательно приписывают наинизшей допустимой орбитали при учете требований, налагаемых принципом Паули, в соответствии с которым каждая орбиталь может содержать максимум два электрона. Той же процедуре можно следовать и в случае молекул. Однако чтобы сделать это, необходимо знать порядок расположения молекулярных орбиталей по энергиям. Этот порядок можно установить или на основе эксперимента, или путем расчетов. Методы расчета будут рассмотрены в следующей главе, а сейчас стоит остановиться на экспериментальных методах, поскольку это позволит выявить наиболее общие свойства молекулярных волновых функций, выходящие за рамки любых модельных представлений, принятых для их расчета.

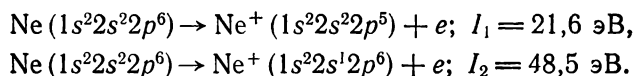
#### 5.4. Фотоэлектронная спектроскопия и теорема Купманса

Как уже было показано в разд. 4.2, потенциал ионизации атома является важной характеристикой, определяющей способность элемента проявлять металлические свойства. В равной

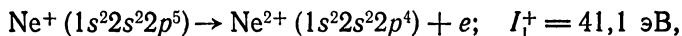
мере эта характеристика важна и для молекул, поскольку она служит мерой способности молекулы к переходу в окисленное состояние, сопровождающемуся отрывом от нее электрона. Однако атомные и молекулярные ионы, так же как и нейтральные атомы и молекулы, имеют много возможных электронных уровней энергии. В результате отрыва электрона от атома или молекулы ион может остаться в наинизшем основном состоянии или в одном из своих возбужденных состояний. Несмотря на то что термин *потенциал ионизации* обычно обозначает энергию, необходимую для отрыва электрона от атома или молекулы, находящихся в основном состоянии, с образованием иона в основном состоянии, можно ввести более общее определение  $k$ -го потенциала ионизации для случая, когда ион образуется в своем  $k$ -м электронном состоянии.

Не следует путать данное выше определение и определение, которым часто пользуются для атомов. В последнем случае речь идет о наименьшей энергии, необходимой для отрыва  $k$ -го электрона от атома, у которого уже удалены  $k - 1$  электрон. Эти два определения относятся к совершенно разным процессам.

Согласно первому из данных выше определений, первый и второй потенциалы ионизации атома Ne определяются следующими диаграммами:



Основное состояние  $\text{Ne}^+$  имеет на  $2p$ -орбиталях на один электрон меньше, чем основное состояние Ne, а первое возбужденное состояние  $\text{Ne}^+$  отличается от основного состояния Ne отсутствием одного электрона на  $2s$ -орбитали. Согласно второму определению, второй потенциал ионизации определяется диаграммой



в которой второй электрон удален с  $2p$ -орбитали. Чтобы избежать недоразумений, не будем пользоваться вторым определением, а фигурирующие в нем величины будем характеризовать как потенциалы ионизации ( $k - 1$ ) положительного иона.

Наиболее непосредственной и обладающей широкой областью применимости методикой измерения потенциалов ионизации молекул является фотоэлектронная спектроскопия. В этом методе молекула в газовой фазе подвергается воздействию монохроматического излучения с частотой  $\nu$ , энергия фотона кото-

рого  $h\nu$  превышает измеряемый потенциал ионизации. Для потенциалов ионизации, меньших 20 эВ, источником излучения обычно служит линия испускания возбужденного атома гелия с длиной волны 58,4 нм (21,2 эВ). Измерения более высоких потенциалов ионизации, особенно связанных с отрывом электронов из внутренних оболочек, производят при помощи рентгеновского излучения. Этот тип экспериментов применим также и для исследования молекул в твердом теле.

Измеряя кинетическую энергию испущенных электронов, можно определить потенциал ионизации из уравнения, выражающего закон сохранения энергии [ср. с формулой (2.2)]

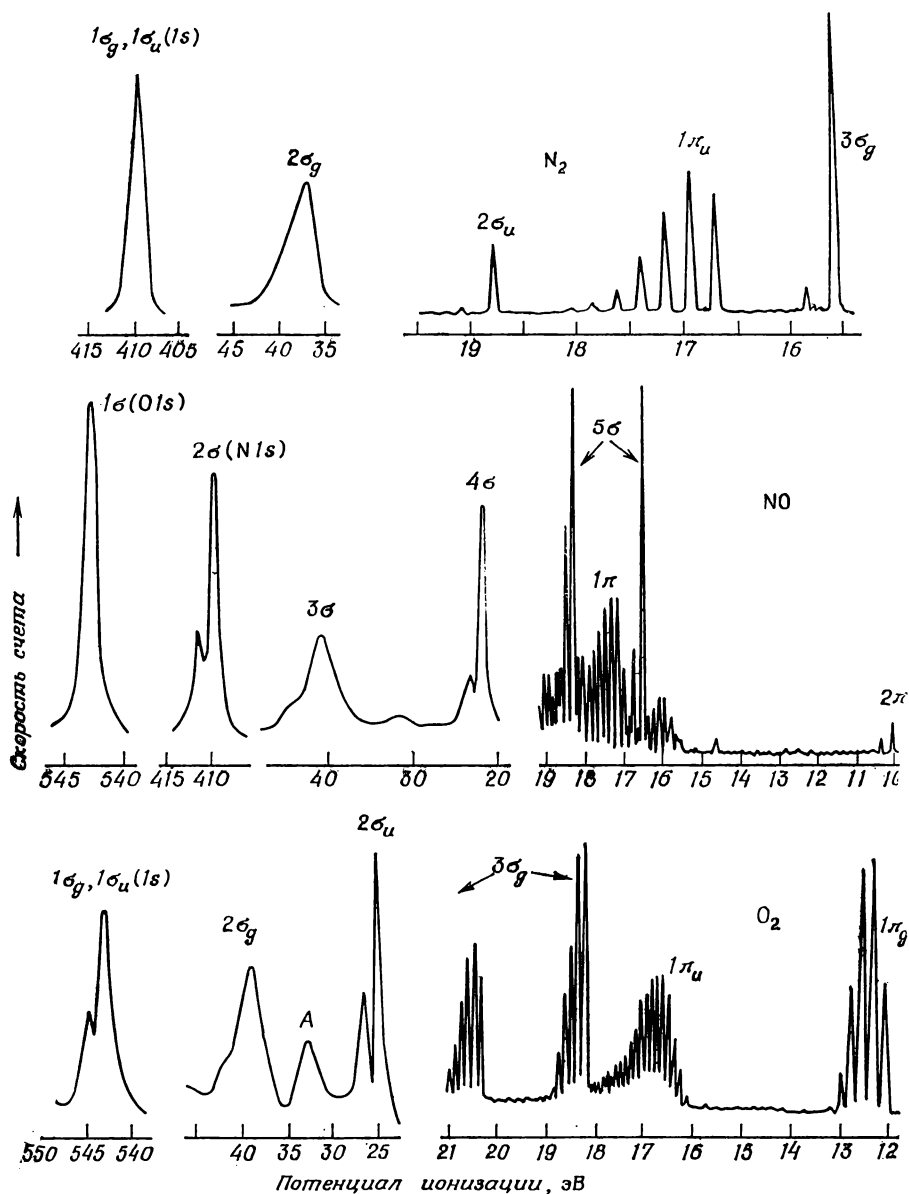
$$h\nu = T_k + I_k. \quad (5.27)$$

При фиксированной частоте  $\nu$  испущенные электроны имеют различные кинетические энергии. Откладывая число электронов, испущенных за данный промежуток времени, в зависимости от  $T$  (или более непосредственно от  $I_k = h\nu - T_k$ ) получим спектр испущенных электронов. При использовании гелия и других подобных источников электромагнитного излучения этот метод носит название ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФС), в случае рентгеновских источников его называют рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС) или ЭСХА — электронная спектроскопия для химического анализа.

Метод фотоэлектронной спектроскопии оказался наиболее плодотворным не для атомов, а для молекул, так как он является уникальным средством проверки применимости метода молекулярных орбиталей в теории валентности.

На рис. 5.10 приведены фотоэлектронные спектры молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $NO$ . Для каждой молекулы имеются две разные области спектра, одна — соответствующая энергиям в несколько сотен электрон-вольт, другая — десяткам электронвольт. Последняя область разделена на две части при энергии примерно 20 эВ, поскольку для ионизации молекул с энергиями, большими и меньшими этого значения, применяют различные источники фотонов. В области энергий, меньших 20 эВ (возбуждаемой линией HeI), разрешение выше, чем в остальных частях спектра, что обусловлено отчасти техническими причинами, отчасти меньшей спектральной шириной ионизирующего излучения. Тонкая структура в этой области спектра обусловлена колебательными уровнями положительного иона. Другими словами, образующийся в результате ионизации ион может находиться не только в различных электронных состояниях, но и на разных колебательных уровнях, соответствующих каждому из этих состояний. Форма огибающей колебательной полосы



Рис. 5.10. Фотоэлектронные спектры  $N_2$ ,  $NO$  и  $O_2$ .

Спектры представлены в виде зависимостей числа отсчетов (каждому участку спектра соответствует свой масштаб) от потенциала ионизации. Участки спектра в области ниже 21 эВ были получены с использованием источника  $HeI$  [Price W. C.], а в области выше 21 эВ — с использованием излучения  $K\alpha$  линии  $Mg$  [Siegbahn K. and coworkers].

определяется принципом Франка — Кондона, описываемым в книгах по молекулярной спектроскопии.

Наконец, следует отметить, что в спектре фотоэлектронов имеются некоторые полосы, которые связаны не просто с отрывом электрона от молекулы, но могут также включать возбуждение других электронов в молекуле. Полоса, помеченная в спектре  $O_2$  буквой *A*, возможно, обусловлена именно таким процессом. Природу таких полос нельзя объяснить в рамках того подхода, который использован в данной книге при обсуждении фотоэлектронных спектров.

Связь между положением полос в спектре фотоэлектронов и энергиями молекулярных орбиталей дается теоремой, впервые высказанной Купмансом. Она утверждает, что орбитальная энергия в хартри-фокковском приближении равна взятому с отрицательным знаком потенциалу ионизации для отрыва электрона с этой орбитали. Теорема строго применима лишь для молекул, в которых все орбитали или заняты двумя электронами, или пусты (так называемые системы с замкнутыми оболочками), однако именно к этому случаю относится большинство стабильных молекул. Она также базируется на предположении, что после ионизации состояния остающихся электронов не приспособляются к новому потенциалу в ионе. Другими словами, предполагается, что молекулярные орбитали для положительного иона те же, что и для нейтральной молекулы. Очевидно, что это предположение не является точным. Однако вносимые им погрешности обычно не столь велики, чтобы полностью разрушить ту связь между энергиями молекулярных орбиталей и потенциалами ионизации, которая дается теоремой Купманса.

Как следствие теоремы Купманса оказывается возможным определение распределения положительного заряда в ионе по известной волновой функции молекулярной орбитали, с которой был удален электрон. Если  $\rho(\mathbf{r})$  есть полная электронная плотность для основного состояния нейтральной молекулы, то электронная плотность в ионе, получающемся удалением электрона с орбитали  $\psi_k$ , определяется соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) - \psi_k^2(\mathbf{r}). \quad (5.28)$$

Если эту полную электронную плотность разбить на вклады отдельных атомов, то после комбинирования с положительными зарядами ядер получим распределение суммарных положительных зарядов на каждом из атомов.

Из рассмотрения рис. 5.10 можно сделать несколько важных заключений. Во-первых, два самых высоких потенциала ионизации молекулы  $NO$  близки к соответствующим потенциалам ионизации  $N_2$  и  $O_2$ . Из расчетов известно, что эти потенциалы

близки к потенциалам ионизации электрона с  $1s$ -орбиталями свободных атомов. Следовательно, орбитали внутренних ( $1s$ ) оболочек атомов мало изменяются при образовании химической связи. Это подтверждает важную закономерность, выявленную периодической таблицей элементов, что химическое поведение элементов определяется лишь электронами, находящимися на внешней оболочке, т. е. валентными электронами.

Так как каждый атом в молекуле  $N_2$  имеет  $1s$ -орбиталь, то должны существовать две молекулярные орбитали с потенциалами ионизации в области 410 эВ. Это следует из аналогии с рассмотренной в предыдущем разделе ситуацией для  $H_2^+$ . Если представить себе процесс сближения двух атомов из бесконечности, то две атомные  $1s$ -орбитали постепенно преобразуются в две молекулярные орбитали, которые в дальнейшем будем обозначать как  $1\sigma_g$  и  $1\sigma_u$ . Однако анализ высокоэнергетической полосы в спектре  $N_2$  не подтверждает наличия двух разных потенциалов ионизации. Расчеты молекулы  $N_2$  показывают, что эти два уровня расщеплены приблизительно на 0,1 эВ и не могут быть разрешены при помощи имеющейся в настоящее время спектральной аппаратуры.

Высокоэнергетическая полоса молекулы  $O_2$ , однако, разрешается на два пика с отношением интенсивностей примерно 2:1. Это расщепление ( $\sim 1$  эВ) слишком велико, чтобы быть обусловленным разностью энергий  $1\sigma_g$ - и  $1\sigma_u$ -уровней. Оно объясняется тем, что не все валентные электроны  $O_2$  спарены по спинам (более подробно это будет объяснено в гл. 6), и поэтому в состоянии, возникающем после ионизации, имеется взаимодействие между неспаренными электронами валентной оболочки и неспаренным электроном на  $1\sigma$ -орбитали. Аналогичная спиновая связь возникает и в молекуле NO, так как она имеет нечетное число валентных электронов (следовательно, спин одного из них не спарен). Отметим, однако, что расщеплена лишь высокоэнергетическая полоса при 410 эВ. Это позволяет предположить, что неспаренный электрон в валентной оболочке молекулы локализован в основном на атоме азота.

Области низких потенциалов ионизации во всех трех спектрах имеют более сложный вид. Они обусловлены ионизацией с разных валентных молекулярных орбиталей. Отнесения, приведенные на рисунке, отчасти основаны на расчетах, отчасти на учете того обстоятельства, что суммарные интенсивности полос приближенно пропорциональны числу электронов на орбиталях, дающих вклад в эту полосу. Так, двукратно заполненная орбиталь должна давать полосу, в два раза более интенсивную, чем однократно заполненная. Для орбиталей, помеченных как  $3\sigma_g$  для молекулы  $O_2$  и  $5\sigma$  для молекулы NO, имеется расщепление, обусловленное спин-обменным взаимодей-

ствием, природа которого была уже объяснена при рассмотрении высокоэнергетической области. Более детальное обсуждение валентных областей этих спектров будет продолжено после рассмотрения в гл. 6 формы валентных молекулярных орбиталей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Kolos W., Wolniewicz L.*, J. Chem. Phys., **41**, 3663, 3674 (1964).
2. *Hartman A., Hirschfeld F. L.*, Acta Cryst., **20**, 80 (1966).
3. *Green S.*, Adv. Chem. Phys., **25**, 179 (1974).
4. *Fabricant B., Muenter J. S.*, J. Chem. Phys., **66**, 5274 (1977).

## Глава 6

# Приближение ЛКАО для молекулярных орбиталей

### 6.1. Обоснование метода ЛКАО

В предыдущей главе был рассмотрен общий вид молекулярных орбиталей двухатомных молекул и дано подробное описание системы  $H_2^+$ , для которой возможно точное решение уравнения Шрёдингера. В данной главе будут рассмотрены молекулярные орбитали произвольных молекул. С самого начала следует отметить, что применяемый авторами подход будет существенно отличаться от принятого для системы  $H_2^+$ .

Напомним качественное определение орбитали. Это волновая функция электрона, движущегося под влиянием потенциала ядер и усредненного потенциала отталкивания со стороны других электронов. Для многоатомных молекул потенциал ядер сам по себе есть сложная пространственная функция, не менее сложен и потенциал электронов. Таким образом, любые попытки представить эффективный потенциал в виде определенной функции  $V(x, y, z)$  в трехмерном пространстве и решить соответствующее уравнение Шрёдингера обречены на неудачу. Тем не менее предположим, что это все же удалось сделать. Тогда молекулярные орбитали были бы получены как функции  $\psi(x, y, z)$ , которые, вообще говоря, нельзя было бы представить в виде произведения отдельных функций трех координат, как это имеет место для атомов [уравнение (3.11)] или линейных молекул [уравнение (5.24)].

Полученные таким образом орбитали можно было бы описать, только составив таблицу значений  $\psi$  для дискретных точек пространства. Даже если бы была выбрана грубая сетка из 10 точек в каждом измерении, таблица состояла бы из  $10^3$  значений. Для более тонкой сетки (например, из 100 точек в каждом измерении) пришлось бы табулировать миллион значений. Ясно, что такой метод не подходит для общего описания молекулярных орбиталей.

Альтернативный метод представления сложной функции состоит в том, чтобы выразить ее через более простые функции, табличные значения которых хорошо известны. Это стандартный математический прием, примером которого служит фурье-разложение сложных, но периодических функций.

Для случая одного измерения фурье-разложение по косинусам имеет вид

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(2\pi n x / x_0), \quad (6.1)$$

где  $x_0$  — длина периода. Косинусоидальные функции называют *базисом* разложения. Таким образом, вместо того, чтобы табулировать  $f(x)$  при различных значениях  $x$ , приводят коэффициенты разложения  $a_n$ . Если ограничиться конечным числом коэффициентов, то нельзя получить *точного* представления функции  $f(x)$ . Но если ряд сходится, можно получить удовлетворительное *приближенное* выражение для  $f(x)$ , приведя лишь несколько первых коэффициентов ( $a_0, a_1, a_2$  и т. д.). В данной главе не будут обсуждаться условия сходимости, хотя они играют важную роль при проведении точных квантовохимических расчетов. Необходимо, однако, рассмотреть вопрос, какими должны быть базисные функции, используемые для разложения молекулярных орбиталей. Несмотря на то что в литературе было рассмотрено несколько наборов базисных функций, только некоторые из них нашли широкое применение в расчетах.

Отметим, во-первых, что базисный набор должен давать разложение во всем трехмерном пространстве. Во-вторых, функция, для которой должно быть найдено разложение, для конечной молекулы не является периодической, хотя обобщение орбитальной модели на полимеры и кристаллические твердые тела приводит к условиям периодичности.

Проблема, которую требуется решить, заключается в получении конечного разложения

$$\psi(x, y, z) = \sum_n c_n \phi_n(x, y, z). \quad (6.2)$$

Необходим такой базисный набор стандартных функций  $\phi_n$ , который давал бы хорошее представление молекулярных орбиталей уже для относительно небольшого числа членов при дополнительном условии, что все необходимые математические операции для определения коэффициентов  $c_n$  можно провести достаточно быстро при помощи современных вычислительных машин.

До сих пор обсуждение было весьма абстрактным и математическим по форме. Однако *решение* задачи основано главным образом на физических соображениях. Наиболее широко в качестве базисных функций для разложения молекулярных орбиталей применяют атомные орбитали составляющих молекулу атомов. Другими словами, уравнение (6.2) в этом случае представляет собой разложение молекулярной орбитали в виде *линейной комбинации атомных орбиталей*. Этот подход обычно называют приближением ЛКАО.

Физическое обоснование приближения ЛКАО двояко. Во-первых, при разведении молекулы на составляющие ее атомы совокупность молекулярных орбиталей должна непрерывным образом перейти в совокупность атомных орбиталей отдельных атомов. Во-вторых, эффективный потенциал электрона в молекуле, когда он находится вблизи одного из ядер, почти целиком определяется потенциалом этого ядра, так что вкладом остальных потенциалов по сравнению с ним можно пренебречь. Отсюда следует, что функциональный вид молекулярной орбитали вблизи одного из ядер должен быть аналогичен функциональному виду атомной орбитали для соответствующего атома.

Указанные выше особенности уже были отмечены в предыдущей главе при обсуждении системы  $H_2^+$ . На рис. 5.2 приведены контуры наинизшей по энергии орбитали ( $1\sigma_g$ ) системы  $H_2^+$  в зависимости от межъядерного расстояния. При больших расстояниях эта орбиталь имеет вид изолированных атомных орбиталей. На меньших расстояниях внутренние контуры молекулярной орбитали вблизи каждого ядра имеют примерно сферическую форму, т. е. похожи на контуры орбиталей свободного атома. Заметим также, что в пределе совпадающих ядер ( $R = 0$ ) молекулярная орбиталь снова становится по своей природе чисто атомной. Рис. 5.7 и 5.8 иллюстрируют связь орбиталей двухатомных молекул с характеристиками составляющих ее атомов на примере структуры узловых поверхностей и других свойств возбужденных орбиталей  $H_2^+$ . Видно, например, что вблизи ядер  $1\sigma_u$ -орбиталь системы  $H_2^+$  имеет примерно сферическую симметрию.

Есть две области, в которых молекулярные орбитали оказались полезными для химии. Первая — это область качественных оценок, когда достаточно лишь в общих чертах знать форму и симметрию молекулярной орбитали, а также ее приближенную энергию, чтобы дать правильное отнесение спектра или интерпретацию механизма химической реакции. Вторая — это область количественных расчетов некоторых молекулярных свойств для предсказания или подтверждения результатов химических наблюдений. Для количественных расчетов главное обычно заключается в получении наиболее точного представления молекулярных орбиталей в виде разложения (6.2). При этом в разложении учитывается много базисных атомных орбиталей. Для качественных оценок главным является получение минимального разложения, дающего удовлетворительные результаты для той задачи, которая поставлена. В этой книге основное внимание будет уделено качественному аспекту. Из дальнейшего изложения будет видно, что качественно удовлетворительные результаты можно получить с так называемым *мини-*

мальным базисом атомных орбиталей. Грубо говоря, это атомные орбитали, на которых находятся электроны в основных состояниях свободных атомов.

Минимальный базис для молекулярных орбиталей  $H_2^+$  состоит из двух  $1s$ -орбиталей атомов водорода. Они имеют волновые функции (ср. табл. 3.1)

$$\phi_a = N \exp(-r_a), \quad \phi_b = N \exp(-r_b), \quad (6.3)$$

где  $N$  — нормировочный множитель, а  $r_a$  и  $r_b$  — расстояния от электрона до каждого из двух ядер, выраженные в атомных единицах. Молекулярные орбитали  $H_2^+$  в этом минимальном базисе имеют вид

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b. \quad (6.4)$$

В разд. 6.4 будет показано, что существует общий метод определения коэффициентов в разложении ЛКАО. Однако для функции (6.4) в применении к системе  $H_2^+$  в общем методе нет необходимости, так как коэффициенты можно определить из соображений симметрии.

Начнем с рассмотрения плотности вероятности для электрона на молекулярной орбитали (6.4). Она имеет вид

$$\psi^2 = c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b. \quad (6.5)$$

Поскольку ядра в системе  $H_2^+$  эквивалентны, вероятность нахождения электрона в окрестности одного из ядер должна быть той же, что и в эквивалентной точке относительно другого ядра. Для плотности вероятности (6.5) это можно достигнуть, лишь положив

$$c_a^2 = c_b^2. \quad (6.6)$$

Если бы это условие не выполнялось, функция  $\psi^2$  была бы не-симметричной функцией, имеющей больший вес вблизи одного ядра по сравнению с другим.

Для действительных значений коэффициентов уравнение (6.6) имеет два решения:

$$c_a = c_b \quad (6.7)$$

и

$$c_a = -c_b. \quad (6.8)$$

Таким образом, из выражения (6.4) можно получить две физически корректные молекулярные орбитали для системы  $H_2^+$ . Из уравнения (6.7) имеем

$$\psi_g = c_a (\phi_a + \phi_b), \quad (6.9)$$

а из (6.8)

$$\psi_u = c_a (\phi_a - \phi_b). \quad (6.10)$$



Эти два решения снабжены индексами симметрии  $g$  и  $u$ , которыми уже были охарактеризованы молекулярные орбитали  $H_2^+$  в гл. 5. Коэффициент  $c_a$  не обязательно имеет одно и то же значение для двух решений. Масштабные множители для амплитуд  $\psi$ , т. е. коэффициенты  $c_a$  в (6.9) и (6.10), определяют из условия нормировки орбиталей. Это условие нормировки [уравнение (2.29)] в применении к (6.5) принимает вид

$$\int \psi^2 dv = \int (c_a^2 \phi_a^2 + c_b^2 \phi_b^2 + 2c_a c_b \phi_a \phi_b) dv = 1. \quad (6.11)$$

Интегрирование здесь проводят по всему трехмерному пространству, в котором происходит движение электрона. Подстановка уравнений (6.7) и (6.8) в (6.11) дает следующие условия:

$$\int \psi_g^2 dv = c_{a(g)}^2 \int (\phi_a^2 + \phi_b^2 + 2\phi_a \phi_b) dv = 1, \quad (6.12)$$

$$\int \psi_u^2 dv = c_{a(u)}^2 \int (\phi_a^2 + \phi_b^2 - 2\phi_a \phi_b) dv = 1. \quad (6.13)$$

Ранее уже было принято, что базисные атомные орбитали  $\phi_a$  и  $\phi_b$  нормированы, т. е.

$$\int \phi_a^2 dv = \int \phi_b^2 dv = 1. \quad (6.14)$$

Если теперь ввести обозначение  $S_{ab}$  для интеграла

$$S_{ab} = \int \phi_a \phi_b dv, \quad (6.15)$$

то уравнения (6.12) и (6.13) примут вид

$$c_{a(g)}^2 (2 + 2S_{ab}) = 1 \quad \text{или} \quad c_{a(g)} = \pm (2 + 2S_{ab})^{-1/2} \quad (6.16)$$

и соответственно

$$c_{a(u)}^2 (2 - 2S_{ab}) = 1 \quad \text{или} \quad c_{a(u)} = \pm (2 - 2S_{ab})^{-1/2}. \quad (6.17)$$

Выбор знака для  $c_a$  в этих выражениях произволен, так как общий знак волновой функции не имеет смысла; только  $\psi^2$  имеет физический смысл. Поэтому в каждом случае обычно принято выбирать положительный знак. В результате после подстановки выражений (6.16) и (6.17) в (6.9) и соответственно в (6.10), получим следующие нормированные волновые функции молекулярных орбиталей:

$$\psi_g = (2 + 2S_{ab})^{-1/2} (\phi_a + \phi_b), \quad (6.18)$$

$$\psi_u = (2 - 2S_{ab})^{-1/2} (\phi_a - \phi_b). \quad (6.19)$$

Рассмотрение контуров этих волновых функций показывает, что они очень похожи на контуры точных  $1\sigma_g$ - и соответственно

$1\sigma_u$ -состояний, которые приведены на рис. 5.2 и 5.8. Это иллюстрирует рис. 6.1, где приведены значения волновых функций вдоль линии, соединяющей ядра, и дано их сопоставление с точными результатами. Из рисунка видно, что в  $1\sigma$ -состоянии волновая функция, найденная в ЛКАО-приближении, имеет на ядрах значения, заниженные по сравнению с точными, а в  $1\sigma_u$ -состоянии — завышенные. В действительности в ЛКАО-приближении можно получить значительно более точные волновые функции для системы  $H_2^+$ , если допустить, что атомные  $1s$ -орбитали [уравнение (6.3)] имеют переменный показатель экспоненты

$$\phi = N \exp(-kr). \quad (6.20)$$

Сжатие  $1\sigma_g$ -орбитали в направлении ядра можно воспроизвести при значениях  $k$ , больших единицы; описание растяжения  $1\sigma_u$  орбитали требует значений  $k$ , меньших единицы. В разд. 6.4 будет показано, что существует строго определенная процедура для определения наилучшего значения  $k$ .

Зная приближенные волновые функции для молекулярных орбиталей  $H_2^+$ , можно при помощи выражения (5.14) определить значения энергий, приближенных к соответствующим точным значениям. Подставив выражения (6.18) и (6.19) в (5.14), для орбитальных энергий получим выражение

$$E_{g,u} = (2 \pm 2S_{ab})^{-1} \int (\phi_a \pm \phi_b) \mathcal{H} (\phi_a \pm \phi_b) dv. \quad (6.21)$$

Положительные и отрицательные знаки относятся соответственно, к  $1\sigma_g$ - и  $1\sigma_u$ -орбиталям.

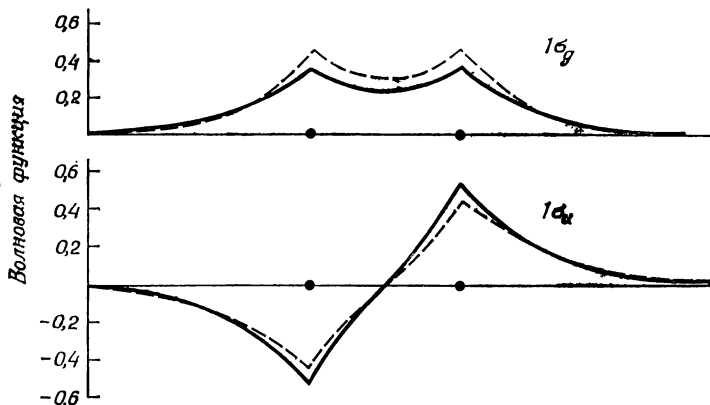


Рис. 6.1. Волновые функции ЛКАО, определяемые уравнениями (6.18) и (6.19) (сплошные линии), отложенные вдоль линии, соединяющей ядра, в сравнении с точными волновыми функциями для системы  $H_2^+$ . Длина связи равна ее равновесному значению в основном состоянии ( $2a_0$ ).

Интеграл в выражении (6.21) можно представить в виде суммы четырех членов, которые обозначим символами

$$H_{aa} = \int \phi_a \mathcal{H} \phi_a dv, \quad H_{ab} = \int \phi_a \mathcal{H} \phi_b dv \text{ и т. д.} \quad (6.22)$$

Так как  $\phi_a$  и  $\phi_b$  — эквивалентные атомные орбитали для двух атомов, то  $H_{aa} = H_{bb}$  и  $H_{ab} = H_{ba}$ . Поэтому выражение (6.21) можно записать в виде

$$E_{g,u} = (1 \pm S_{ab})^{-1} (H_{aa} \pm H_{ab}). \quad (6.23)$$

Гамильтониан системы  $H_2^+$  состоит из оператора кинетической энергии, потенциала притяжения к ядрам и потенциала отталкивания между двумя ядрами. В атомных единицах и в обозначениях уравнения (3.46) получим

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}. \quad (6.24)$$

В этом случае интегралы  $H_{aa}$  и  $H_{ab}$ , а также интеграл  $S_{ab}$ , определенный ранее в (6.15), можно вычислить аналитически и

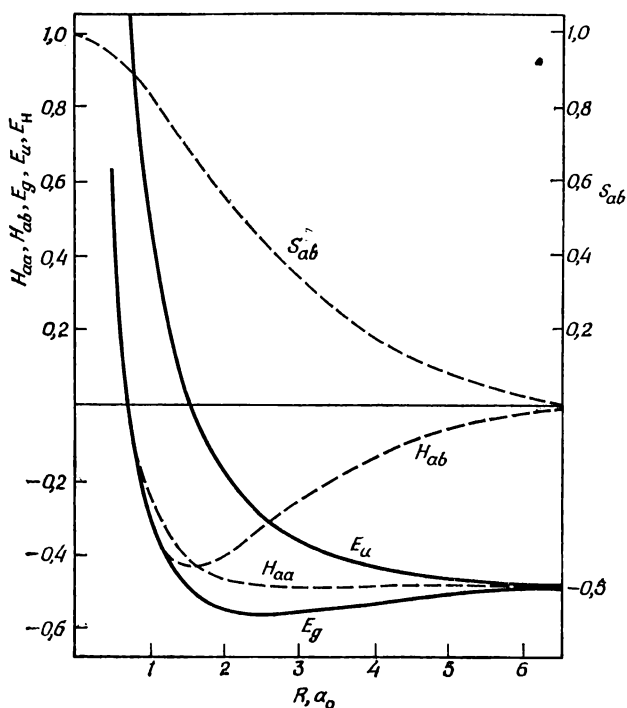


Рис. 6.2. Функции  $S_{ab}$ ,  $H_{aa}$  и  $H_{ab}$ , а также энергии МО ЛКАО в зависимости от межъядерного расстояния.

представить в виде функций межъядерного расстояния  $R$ :

$$S_{ab} = e^{-R} \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right), \quad (6.25)$$

$$H_{ab} = e^{-R} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{2} - \frac{7R}{6} - \frac{R^2}{6} \right), \quad (6.26)$$

$$H_{aa} = -\frac{1}{2} + e^{-2R} \left( 1 + \frac{1}{R} \right). \quad (6.27)$$

На рис. 6.2 показано, как эти интегралы, а также энергии  $E_g$  и  $E_u$  изменяются в зависимости от  $R$ . С увеличением  $R$   $H_{ab}$  и  $S_{ab}$  экспоненциально спадают до нуля, а  $H_{aa}$  стремится к постоянному значению  $-0,5E_H$ , представляющему собой энергию  $1s$ -орбитали атома водорода. Из этого рисунка и выражения (6.23) следует, что функция  $H_{ab}$  играет важную роль в образовании связи, приводя к минимуму на кривой потенциальной энергии  $E_g$  при расстояниях порядка  $2a_0$ .

Функции типа  $S_{ab}$ ,  $H_{ab}$  и  $H_{aa}$  играют важную роль в методе МО. Даже в тех случаях, когда вид этих функций точно не известен, будем полагаться на знание их приближенных выражений для получения определенных выводов о силе химических связей. Поэтому рис. 6.2 важен не только при расчетах  $H_2^+$ , но имеет более общее значение.

В частности, важной величиной является интеграл перекрывания. Во-первых, как правило, его легче рассчитать, чем интегралы, содержащие оператор Гамильтона. Во-вторых, из формул (6.25) и (6.26) или рис. 6.2 видно, что играющий важную роль гамильтониановский интеграл  $H_{ab}^*$  для значений  $R$ , превышающих равновесную длину связи, зависит от  $R$  почти так же (с точностью до знака), как и  $S_{ab}$ . В качественных теориях МО обычно полагают, что величина  $H_{ab}$  пропорциональна  $S_{ab}$ .

Если  $S_{ab}$  обращается в нуль вследствие того, что нет такой пространственной области, в которой  $\phi_a$  и  $\phi_b$  одновременно имеют ненулевые значения (в этом случае говорят, что  $\phi_a$  и  $\phi_b$  не перекрываются), то по той же причине и  $H_{ab}$  обращается в нуль. Если же  $S_{ab}$  обращается в нуль вследствие компенсации вкладов в интеграл от областей с положительными и отрицательными значениями произведения  $\phi_a\phi_b$ , значение  $H_{ab}$  в зависимости от конкретного вида гамильтониана или равно нулю, или является малой величиной. Случаи, когда интегралы типа  $S_{ab}$  обращаются в нуль, показаны на рис. 6.3. Как будет видно в дальнейшем, эти случаи имеют важное значение для теории химической связи.

---

\* В оригинале — *Hamiltonian integral*. В квантовой механике эту величину называют *матричный элемент гамильтониана*. — *Прим. перев.*

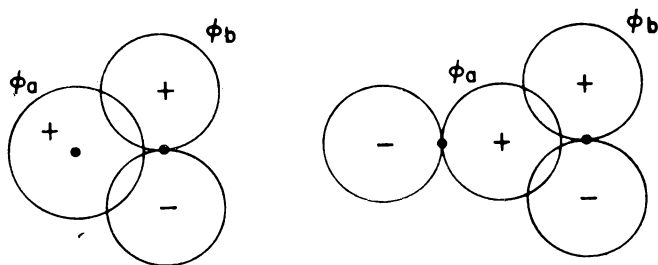


Рис. 6.3. Два случая, когда интеграл перекрывания  $S_{ab}$  равен нулю вследствие взаимной компенсации вкладов в интеграл от областей, соответствующих положительным и отрицательным значениям  $\phi_a\phi_b$ .

Физические соображения, которые были приведены в пользу приближения ЛКАО для описания молекулярных орбиталей, и удовлетворительные результаты, полученные на его основе для молекулы  $\text{H}_2^+$ , оправдывают рассмотрение этого приближения для других молекул. Поэтому следующие два раздела будут посвящены более подробному рассмотрению молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул.

## 6.2. Применение метода МО ЛКАО к молекулам от $\text{Li}_2$ до $\text{F}_2$

В этом разделе будет проведена в приближении МО ЛКАО интерпретация свойств гомоядерных двухатомных молекул, образованных атомами элементов первого периода. Станет ясно, что существует большое сходство между способом описания электронной структуры атомов от Li до F на основе схемы энергий атомных орбиталей и принципа заполнения и способом описания структуры молекул от  $\text{Li}_2$  до  $\text{F}_2$  на основе схемы энергий молекулярных орбиталей и того же принципа заполнения.

Молекулы  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{F}_2$  сильно различаются по своим свойствам. Так,  $\text{N}_2$  представляет собой очень стабильную молекулу. Ее энергия диссоциации  $D_0 = 942 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что превышает энергию диссоциации любой другой двухатомной молекулы, за исключением CO. Молекула  $\text{Li}_2$  сравнительно нестабильна ( $D_0 = 107 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и была обнаружена только в виде 1%-ной примеси в парах металла при температуре его кипения. Молекула  $\text{Be}_2$  вообще никогда не была обнаружена даже как неустойчивое образование.

Названные молекулы отличаются также по своим магнитным свойствам. Молекулы  $\text{B}_2$  и  $\text{O}_2$  парамагнитны, т. е. они втягиваются в магнитное поле, в то время как остальные молекулы диамагнитны, т. е. они выталкиваются из магнитного поля.

В дальнейшем будет показано, что это обусловлено тем, что не все спины электронов в парамагнитных молекулах спарены.

Традиционные структурные формулы для двухатомных молекул азота, кислорода и фтора имеют вид  $N \equiv N$ ,  $O = O$  и  $F - F$ . Такие формулы согласуются с нормальными валентностями 3, 2, 1 для атомов азота, кислорода и фтора соответственно и качественно описывают относительные силы связей в этих молекулах. Однако эти формулы не отражают ни того, что молекула  $O_2$  парамагнитна, а две другие диамагнитны, ни тех фактов, например, что ионизация  $O_2$  приводит к упрочению химической связи, в то время как ионизация  $N_2$  приводит к более слабой связи. Как будет видно, все эти факты легко объясняются на основе метода молекулярных орбиталей.

Принцип заполнения, уже упоминавшийся ранее, был введен Бором для объяснения структуры периодической таблицы элементов; он изложен в гл. 4. В том виде, в котором этот принцип будет нужен для объяснения строения молекул, его можно сформулировать следующим образом. Наинизшее по энергии состояние молекулы получается, если поместить электроны один за другим на наинизшие доступные молекулярные орбитали при условии соблюдения принципа Паули, состоящего в том, что на каждой орбитали не может находиться более двух электронов (которые должны иметь противоположные спины).

Чтобы продемонстрировать применение принципа заполнения, рассмотрим прежде всего системы  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$  и  $He_2$ . Ранее уже было показано, что наинизшие молекулярные орбитали  $H_2^+$  в порядке увеличения их энергии обозначаются  $1\sigma_g$  и  $1\sigma_u$  и что в минимальном базисе модели ЛКАО их волновые функции даются комбинацией двух атомных  $1s$ -орбиталей [уравнения (6.18) и (6.19) соответственно]. Эти же функции будут также наинизшими по энергии молекулярными орбиталями  $H_2$ .

Поскольку в основном состоянии  $He$  оба электрона находятся на  $1s$ -орбиталях, то минимальный базис молекулярных ЛКАО-орбиталей для  $He_2^+$  и  $He_2$  будет тоже иметь вид, даваемый уравнениями (6.18) и (6.19). Однако волновая функция  $1s$ -орбитали  $\phi$  уже не будет определяться выражением (6.3). С хорошей степенью точности ее можно аппроксимировать функцией (6.20) с должным образом выбранным значением  $k$ . Из табл. 3.2 видно, что значение  $k(\xi)$  для  $He_2$  равно 1,6875.

Применяя принцип заполнения к четырем системам  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$  и  $He_2$ , получим конфигурации их основных состояний, которые приведены в табл. 6.1. В разд. 5.3 было отмечено, что  $1\sigma_g$ -орбиталь имеет более низкую энергию по сравнению с атомными  $1s$ -орбиталями, из которых она образована, и поэтому электроны на этой орбитали стабилизируют молекулу по отно-

шению к диссоциации.  $1\sigma_g$ -орбиталь называется связывающей орбиталью.  $1\sigma_u$ -орбиталь имеет более высокую энергию, чем составляющие ее  $1s$ -орбитали, поэтому она является дестабилизирующей или разрыхляющей. В табл. 6.1 приведены разности между числом связывающих и разрыхляющих электронов.

Таблица 6.1

Свойства систем  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$  и  $\text{He}_2$ 

Система	Электронная конфигурация	Число связывающих электронов — число разрыхляющих электронов	Равновесная длина связи, Å	Энергия диссоциации, кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{H}_2^+$	$(1\sigma_g)^1$	1	1,06	256
$\text{H}_2$	$(1\sigma_g)^2$	2	0,74	432
$\text{He}_2^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	1	1,08	~ 300
$\text{He}_2$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	0	—	—

Из табл. 6.1 видно, что при переходе от  $\text{H}_2^+$  к  $\text{H}_2$  число связывающих электронов удваивается, что в свою очередь сопровождается уменьшением длины связи и увеличением энергии диссоциации. При образовании  $\text{He}_2^+$  добавление еще одного электрона, заполняющего разрыхляющую орбиталь, приводит к увеличению длины связи и уменьшению энергии диссоциации. Наконец, молекула  $\text{He}_2$ , которая имела бы равное число связывающих и разрыхляющих электронов, вообще не была обнаружена в своем основном состоянии. Общее правило, хотя здесь и не приводится его строгое количественное доказательство, состоит в том, что молекулы, в которых число связывающих электронов не превышает числа разрыхляющих электронов, нестабильны. Теперь перейдем к молекулам, образованным атомами от Li до F. В своих основных состояниях эти атомы содержат электроны на атомных  $2s$ -орбиталях, а атомы от B до F также и на  $2p$ -орбиталях. Поэтому минимальный базис ЛКАО-приближения наряду с атомной  $1s$ -орбиталью должен включать также  $2s$ - и  $2p$ -орбитали, так что разложение (6.2), например для молекулы  $\text{F}_2$ , будет, вообще говоря, содержать десять членов по  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбиталям для каждого атома. Это довольно сложная ситуация, чтобы на ней можно было основывать качественные доводы. Существуют однако два правила, которые позволяют в определенной мере упростить задачу.

Первое правило состоит в том, что две атомные орбитали вносят большие вклады в молекулярную орбиталь (т. е. их ЛКАО-коэффициенты будут велики) только в случае, если их

атомные орбитальные энергии очень близки. Согласно второму правилу, две атомные орбитали, для которых интеграл перекрывания равен нулю, не дают больших вкладов в одну и ту же молекулярную орбиталь. Более строгое обоснование этих правил будет дано в следующем разделе.

Согласно первому правилу, можно с хорошей степенью точности пренебречь смешиванием между внутренними  $1s$ -орбиталями и валентными  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями. Для рассматриваемых молекул можно с удовлетворительной точностью пренебречь также и смешиванием между  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями (разности энергий между  $2s$ - и  $2p$ -орбиталями были приведены в табл. 3.3). Из сказанного следует, что две низшие молекулярные орбитали молекул от  $\text{Li}_2$  до  $\text{F}_2$  имеют вид, аналогичный выражениям (6.18) и (6.19), где  $\phi_a$  и  $\phi_b$  —  $1s$ -орбитали двух атомов. Атомные  $2s$ -орбитали также смешиваются и дают молекулярные орбитали

$$\begin{aligned} 2\sigma_g &= 2s_a + 2s_b, \\ 2\sigma_u &= 2s_a - 2s_b, \end{aligned} \quad (6.28)$$

символом  $2s_a$  обозначена волновая функция  $2s$ -орбитали атома А. Чтобы обеспечить правильную нормировку этих функций, их следует умножить на коэффициенты типа (6.16) и (6.17).

На основе тех же аргументов, которые были приведены в случае системы  $\text{H}_2^+$ , можно предположить, что  $2\sigma_g$ -орбиталь имеет более низкую энергию, а  $2\sigma_u$ -орбиталь — более высокую энергию, чем атомные  $2s$ -орбитали, из которых они образованы.

Рассмотрение смешивания  $2p$ -орбиталей можно упростить на основе второго правила, если отнести эти орбитали к оси  $z$ , направленной вдоль линии, соединяющей ядра, и осям  $x$  и  $y$ , направленным перпендикулярно оси  $z$ . Как показано на рис. 6.3, интегралы перекрывания между  $2p_z$ -орбиталью одного атома и  $2p_x$ - или  $2p_y$ -орбиталями другого атома будут равны нулю. Единственными отличными от нуля интегралами перекрывания между  $p$ -орбиталями будут  $S_{xx}$ ,  $S_{yy}$  и  $S_{zz}$ .

Следуя тем же соображениям симметрии, которые были применены при построении молекулярных орбиталей системы  $\text{H}_2^+$ , делаем вывод, что орбитали, образованные из линейных комбинаций  $2p$ -орбиталей двух атомов, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} 1\pi_g(x) &= 2p_{xa} - 2p_{xb}, & 1\pi_g(y) &= 2p_{ya} - 2p_{yb}, \\ 1\pi_u(x) &= 2p_{xa} + 2p_{xb}, & 1\pi_u(y) &= 2p_{ya} + 2p_{yb}, \\ 3\sigma_u &= 2p_{za} - 2p_{zb}, \\ 3\sigma_g &= 2p_{za} + 2p_{zb}. \end{aligned} \quad (6.29)$$



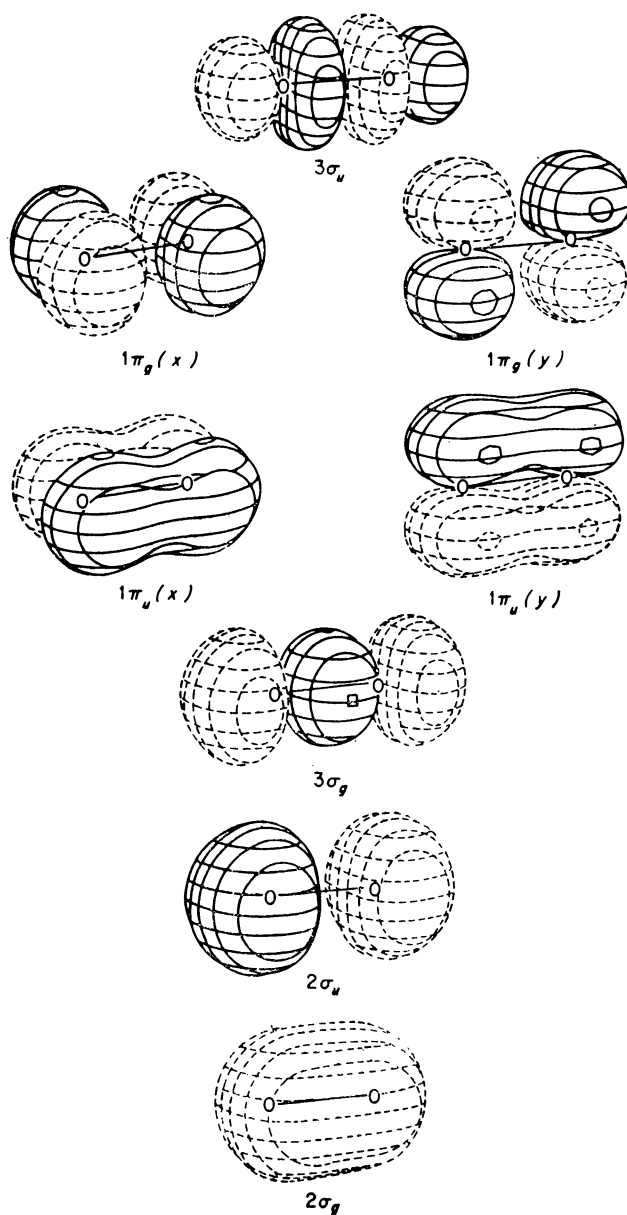


Рис. 6.4. Контурные поверхности молекулярных орбиталей валентной оболочки основного состояния молекулы  $O_2$ .

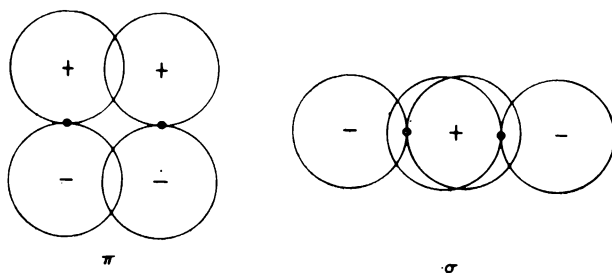


Рис. 6.5. Перекрывание атомных  $2p$ -орбиталей с образованием молекулярных  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей.

Орбитали обозначены теми же символами, что и в случае  $\text{H}_2^+$  (см. рис. 5.8).  $\pi(x)$ - и  $\pi(y)$ -орбитали эквивалентны с точностью до их ориентации в пространстве и поэтому должны иметь одинаковую энергию. На рис. 6.4 приведены пространственные изображения валентных орбиталей молекулы  $\text{O}_2$ , полученные Йергенсеном и Салемом [1] при помощи волновых функций Крауса. На рисунках показаны контурные поверхности, отвечающие значениям  $\psi = \pm 0,1$  ат. ед. (представленные их сечениями в направлениях, параллельных плоскостям  $xz$  и  $yz$ ). Области положительных и отрицательных значений орбиталей показаны соответственно прерывистыми и сплошными линиями. Видно, что  $\sigma_g$ - и  $\pi_u$ -орбитали имеют большую амплитуду в области между двумя ядрами, чем  $\sigma_u$ - и  $\pi_g$ -орбитали; первые — связывающие орбитали, вторые — разрыхляющие.

Определенные выводы об относительных энергиях этих валентных орбиталей можно получить из анализа типов образующих их атомных орбиталей и величины интеграла перекрывания между двумя атомными орбиталями. Так, молекулярные орбитали, образованные из  $2s$ -орбиталей, будут иметь более низкую энергию, чем образованные из  $2p$ -орбиталей. Интеграл перекрывания между двумя  $2p_z$ -орбиталями в  $\text{O}_2$  равен  $\sim 0,3$ , в то время как интеграл перекрывания между  $2p_x$ - (или  $2p_y$ -) орбиталями составляет примерно 0,15. Соотношение между интегралами перекрывания можно было бы заранее предсказать, рассматривая степени перекрывания на схематических диаграммах (рис. 6.5). Таким образом, следует ожидать, что  $3\sigma_g$ -орбиталь более связывающая, чем  $1\pi_u$ , а  $3\sigma_u$ -орбиталь более разрыхляющая, чем  $1\pi_g$ . Это подтверждается расчетами. Поэтому изменения энергий орбиталей, происходящие при образовании химической связи, могут быть схематически представлены так, как на рис. 6.6.

Качественные соображения, на основе которых был определен порядок молекулярных орбиталей для гомоядерных двух-

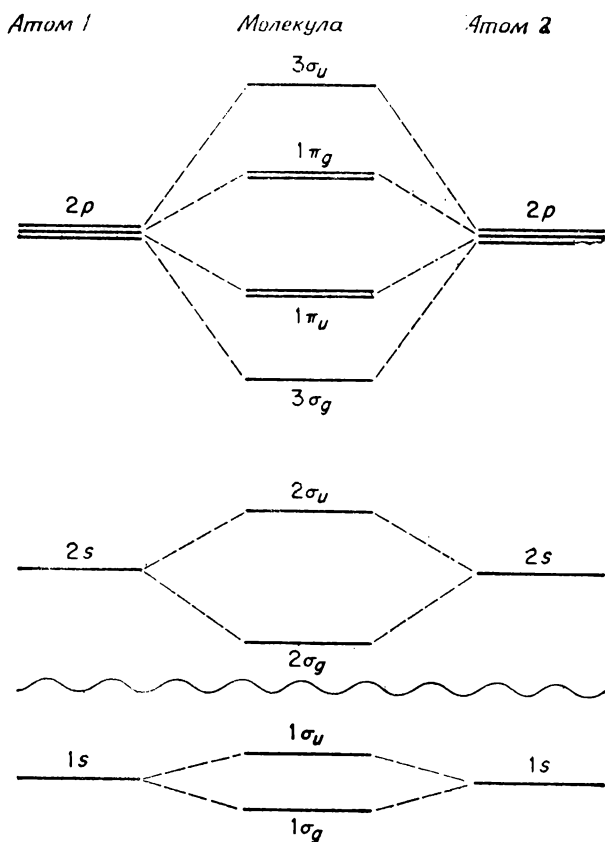


Рис. 6.6. Взаимосвязь между энергиями атомных орбиталей и энергиями молекулярных орбиталей для молекул  $O_2$  и  $F_2$ .

атомных молекул от  $Li_2$  до  $F_2$ , включают недостаточно обоснованное предположение о том, что  $2s$ - и  $2p$ -орбитали не вносят вклада в одну и ту же молекулярную орбиталь. Данные табл. 3.3 показывают, что разность энергий  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей возрастает по мере продвижения по периодической таблице, и, следовательно, это предположение более обосновано для случая молекулы  $F_2$ , чем для  $Li_2$ . Действительно, из данных фотоэлектронной спектроскопии можно определить относительный порядок молекулярных орбиталей; и для  $F_2$ , и для  $O_2$  он дает подтверждение качественной справедливости диаграммы, приведенной на рис. 6.6. Однако для ряда молекул  $Li_2 - N_2$  этот порядок не согласуется с экспериментом.

Из диаграмм типа приведенных на рис. 6.3 и 6.5 видно, что имеется ненулевой интеграл перекрывания между  $2s$ -орбиталью одного атома и  $2p_z$ -орбиталью другого. Отсюда следует, что  $2s$ - и  $2p_z$ - (но не  $2p_x$ - или  $2p_y$ -) орбитали будут давать вклад в одну и ту же молекулярную орбиталь. Это приведет к такому изменению волновых функций  $\sigma$ -орбиталей, определенных уравнениями (6.28) и (6.29), что, например, волновая функция  $2\sigma_g$ -орбитали примет вид

$$2\sigma_g = c_1(2s_a + 2s_b) + c_2(2p_{za} + 2p_{zb}). \quad (6.30)$$

Коэффициент  $c_2$  будет весьма мал для молекулы  $F_2$ , но довольно велик для молекулы  $Li_2$ . Смешивание  $2s$ - и  $2p_z$ -орбиталей приводит прежде всего к понижению энергий  $2\sigma_g$ - и  $2\sigma_u$ -орбиталей и повышению энергий  $3\sigma_g$ - и  $3\sigma_u$ -орбиталей. Важным следствием этого является то, что, как показано на рис. 6.7, для молекул ряда  $Li_2 - N_2$   $3\sigma_g$ -орбиталь становится по энергии выше, чем  $1\pi_u$ -орбиталь. На основании энергетических диаграмм, приведенных на рис. 6.6 и 6.7, и классификации орбиталей на связывающие или разрыхляющие можно сделать выводы об относительной силе связи в молекулах в ряду от  $Li_2$  до  $F_2$ , а также понять магнитные свойства этих молекул. В табл. 6.2 приведены электронные конфигурации основных состояний молекул,

Таблица 6.2

**Свойства основных состояний гомоядерных двухатомных молекул от  $Li_2$  до  $F_2$**

Экспериментальные ошибки в энергиях диссоциации различны для различных молекул, в большинстве случаев погрешность составляет 1 кДж·моль<sup>-1</sup>. Символом [Be] обозначена электронная конфигурация молекулы  $Be_2$

Молекула	Электронная конфигурация	Избыток связывающих электронов	Число несвязанных электронов	Длина связи, Å	Энергия диссоциации, кДж·моль <sup>-1</sup>
$Li_2$	$(2\sigma_g)^2$	2	0	2,67	107
$Be_2$	$(2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2$	0	0	—	—
$B_2$	[Be] $(1\pi_u)^2$	2	2	1,59	291
$C_2$	[Be] $(1\pi_u)^4$	4	0	1,24	590
$N_2^+$	[Be] $(1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^1$	5	1	1,12	841
$N_2$	[Be] $(1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2$	6	0	1,09	942
$O_2^+$	[Be] $(3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^1$	5	1	1,12	644
$O_2$	[Be] $(3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^2$	4	2	1,21	494
$F_2$	[Be] $(3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g)^4$	2	0	1,44	154

полученные при помощи принципа заполнения и диаграмм орбитальных энергий.

Электронные конфигурации есть просто описание того, сколько электронов находится на каждой орбитали, их задание не подразумевает еще какого-либо определенного значения спина этих электронов. Если орбиталь полностью заполнена, т. е. на ней находятся два электрона, то они должны иметь, согласно принципу Паули, спиновые квантовые числа  $m_s$ , равные соответственно  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ , и для этих спинов будет отсутствовать полный спиновый угловой момент, а следовательно, и магнитный момент. Однако если имеются два электрона на двух вырожденных  $\pi$ -орбиталях, то они могут находиться либо оба на одной орбитали (в этом случае они имеют противоположно направленные спины), либо один из них может находиться на  $\pi(x)$ -, другой на  $\pi(y)$ -орбиталях. В последнем случае они могут иметь, а могут и не иметь противоположно направленные спины. Поэтому для так называемых неполностью заполненных оболочек электронов может осуществляться более одного распределения спинов и, следовательно, более одного энергетического состояния.

Имеется правило, впервые установленное для атомов Гундом и, как потом было показано, в равной мере применимое и для молекул. Правило состоит в том, что для неполностью заполненной оболочки электронов наименьшим по энергии состоянием будет состояние, в котором максимальное число электронов имеет одинаковое направление спина. Другими словами, например, для  $(1\pi_u)^2$ -конфигурации молекулы  $B_2$  наименьшим по энергии состоянием будет то, в котором два электрона находятся на разных орбиталях с одним и тем же значением спинового квантового числа: эти два электрона называются *неспаренными*. Такое состояние имеет отличный от нуля полный спиновый угловой момент и, следовательно, ненулевой магнитный момент; молекула в этом состоянии парамагнитна. Как видно из табл. 6.2, такими свойствами обладают системы  $B_2$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$  и  $O_2$ .

Парамагнетизм молекулы  $B_2$  служит подтверждением того, что для нее справедлива именно картина орбиталей, даваемая рис. 6.7, а не рис. 6.6. Если бы это было не так, конфигурация основного состояния была бы  $[Be] (3\sigma_g)^2$ , что соответствует спин-спаренному диамагнитному состоянию\*.

Тенденции в изменении энергий диссоциации и относительных длин связи отражают избыток числа связывающих электронов в молекуле. Так, молекула  $Be_2$ , в которой нет избытка связывающих электронов, в стабильном состоянии не существует. Следует, в частности, отметить, что ионизация молекулы

\* Обозначение  $[Be]$  пояснено в табл. 6.2. — Прим. ред.

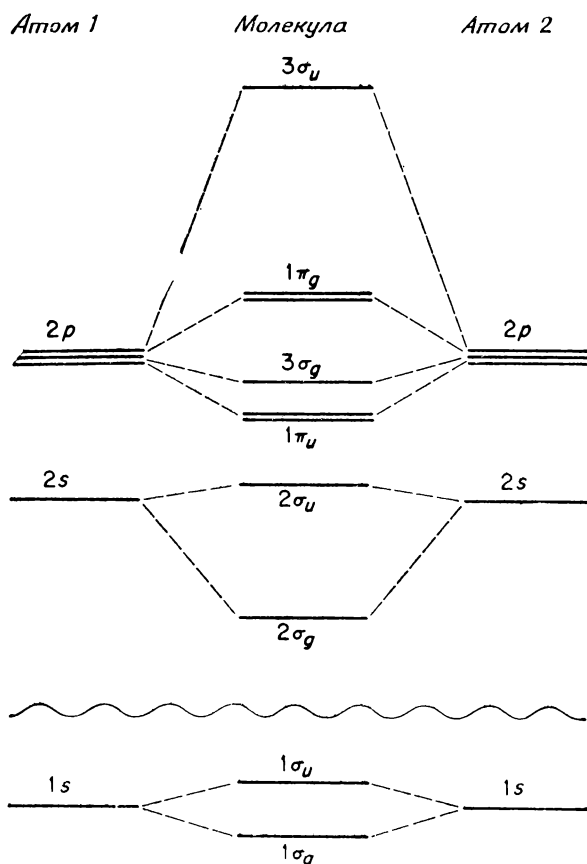


Рис. 6.7. Взаимосвязь между энергиями атомных орбиталей и энергиями молекулярных орбиталей для молекул от  $\text{Li}_2$  до  $\text{N}_2$ .

$\text{N}_2$  уменьшает число связывающих электронов и понижает стабильность системы, в то время как ионизация  $\text{O}_2$ , связанная с отрывом разрыхляющего электрона, дает ион, более стабильный к диссоциации и с меньшей длиной связи.

В заключение рассмотрим систему  $\text{Ne}_2$ . Два избыточных по сравнению с молекулой  $\text{F}_2$  электрона могут быть размещены лишь на  $3\sigma_u$ -орбитали, что уменьшает избыток связывающих электронов по сравнению с разрыхляющими до нуля. Система  $\text{Ne}_2$  в своем основном состоянии нестабильна.

Удовлетворительное описание свойств рассмотренных молекул на основе метода МО делает целесообразным его дальнейшее применение для других систем. Но для этого нужен метод

определения коэффициентов в ЛКАО-разложениях (6.2) для тех случаев, когда эти коэффициенты нельзя определить на основании соображений симметрии. Метод, позволяющий провести соответствующие расчеты, по-видимому, является для химиков самым важным методом квантовой механики. Он будет изложен в следующем разделе.

### 6.3. Вариационный принцип и секулярные уравнения

Вариационный принцип прост в своей формулировке и имеет широкую область применения в квантовой химии. Если в соответствии с выражением (5.14) рассчитать среднее значение энергии с приближенным решением уравнения Шрёдингера, то эта энергия будет всегда больше, чем точная энергия основного состояния для этого гамильтониана.

Если энергия вычислена из (5.14) с точной волновой функцией основного состояния, то, как было показано в выражениях (5.16)—(5.19), можно получить в результате точную энергию основного состояния  $E_0$ . И тогда суть вариационного принципа можно выразить соотношением

$$\bar{E} = \int \Psi \mathcal{H} \Psi dv > E_0. \quad (6.31)$$

Имеется один известный пример, когда рассчитанное значение  $\bar{E}$  оказалось ниже значения  $E_0$ , установленного экспериментально. В 1968 г. прецизионные расчеты молекулы  $\text{H}_2$ , проведенные Колосом и Вольниевичем [2], дали для энергии диссоциации  $\text{H}_2$  значение, которое на  $0,05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  превышало принятое тогда экспериментальное значение. Поскольку энергия двух отдельных атомов водорода точно известна (см. гл. 3), завышение энергии диссоциации может означать только то, что рассчитанная энергия  $\text{H}_2$  ниже найденной экспериментально. Проведенный позднее Герцбергом [3] пересмотр электронного спектра  $\text{H}_2$  дал новое значение энергии диссоциации, согласующееся в пределах ошибок эксперимента с рассчитанным.

Расчеты Колоса и Вольниевича не только подтвердили эффективность вариационного метода, но и показали, что при точном решении уравнения Шрёдингера получающиеся результаты находятся в согласии с экспериментом. Поэтому нет сомнения, что уравнение Шрёдингера дает правильное описание свойств молекул, по крайней мере в случаях, когда не важны релятивистские эффекты, хотя зачастую невозможно получить его решение с той точностью, которая достижима в экспериментальных исследованиях.

Строгое доказательство выражения (6.31) требует более детального рассмотрения математического аппарата квантовой ме-

ханики, чем это было бы желательно в данной книге. В первую очередь доказательство основывается на том, что волновую функцию для приближенного решения уравнения Шрёдингера можно записать в виде линейной комбинации точных волновых функций. Это утверждение не так легко доказать строго, однако в свете обсуждения, которое было дано в связи с разложениями типа (6.1) и (6.2), оно должно представляться вполне разумным. Формально его можно выразить как

$$\Psi = N \sum_s a_s \Psi_s, \quad (6.32)$$

где  $\Psi_s$  — точные волновые функции.

Выражение (6.31) применимо только к нормированным волновым функциям, поэтому необходимо соответствующим образом выбрать значение  $N$  в выражении (6.32), т. е. должно выполняться следующее условие:

$$\int \Psi^2 dv = N^2 \sum_r \sum_s a_r a_s \int \Psi_r \Psi_s dv = 1. \quad (6.33)$$

Для доказательства также понадобится тот факт, что интеграл от произведения двух волновых функций, представляющих различные решения уравнения Шрёдингера, равен нулю

$$\int \Psi_r \Psi_s dv = 0 \quad (r \neq s). \quad (6.34)$$

Это соотношение известно как условие *ортогональности*.

Слово «ортогональность» имеет в математике несколько значений. В теории векторов оно означает взаимную перпендикулярность двух векторов. Два вектора  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  называют ортогональными, если их скалярное произведение ( $\vec{a} \cdot \vec{b}$ ) равно нулю. При этом условии векторы независимы в том смысле, что проекция одного вектора на направление другого равна нулю. Другими словами, вклад одного вектора в другой равен нулю. Подобный же смысл имеет понятие ортогональности для волновых функций, где оно означает, что эти функции независимы друг от друга.

Объединяя соотношения (6.34) и условие нормировки, получим

$$\int \Psi_r \Psi_s dv = \delta_{rs}, \quad (6.35)$$

где  $\delta_{rs}$  — символ Кронекера, принимающий значения 0, если  $r \neq s$ , и 1, если  $r = s$ . Выражение (6.35) обычно называют условием *ортонормированности* волновых функций.

Применяя условие (6.35) к уравнению (6.33), получим

$$N^2 \sum_s a_s^2 = 1 \quad (6.36)$$



и, следовательно,

$$N = \left( \sum_s a_s^2 \right)^{-1/2} \quad (6.37)$$

Из условия ортогональности (6.34) следует, что гамильтониановские интегралы, такие, как

$$\int \Psi_r \mathcal{H} \Psi_s dv, \quad (6.38)$$

равны нулю, если  $r \neq s$ . Как видно из приводимого ниже доказательства, это будет обязательно так, если  $\Psi_r$  и  $\Psi_s$  являются *точными* решениями уравнения Шрёдингера. Применив формулу (2.27), можно следующим образом упростить выражение (6.38):

$$\int \Psi_r \mathcal{H} \Psi_s dv = \int \Psi_r E_s \Psi_s dv = E_s \int \Psi_r \Psi_s dv. \quad (6.39)$$

Переход ко второму равенству в (6.39) возможен потому, что  $E_s$  — постоянная величина, и поэтому ее можно вынести за знак интеграла. Учитывая условие (6.35), получим искомый результат

$$\int \Psi_r \mathcal{H} \Psi_s dv = \delta_{rs} E_s. \quad (6.40)$$

После этого краткого математического отступления можно перейти к доказательству вариационного принципа. Подставляя выражение (6.32) в (6.31) и пользуясь выражением (6.37) для нормировочной постоянной, получим соотношение

$$\bar{E} = \left( \sum_s a_s^2 \right)^{-1} \left[ \sum_r \sum_s a_r a_s \int \Psi_r \mathcal{H} \Psi_s dv \right] \geq E_0, \quad (6.41)$$

справедливость которого требуется доказать. С учетом (6.40) это соотношение упрощается

$$\bar{E} = \left( \sum_s a_s^2 \right)^{-1} \left[ \sum_s a_s^2 E_s \right] \geq E_0, \quad (6.42)$$

или

$$\bar{E} - E_0 = \left( \sum_s a_s^2 \right)^{-1} \left[ \sum_s a_s^2 (E_s - E_0) \right] \geq 0. \quad (6.43)$$

Доказательство этого соотношения следует теперь из того факта, что  $a_s^2$  — положительные величины, а  $E_s - E_0$  или равно нулю (если  $s = 0$ ), или положительно, поскольку  $E_0$  — энергия основного состояния. Таким образом, все члены в выражении, взятом в квадратные скобки, положительны или равны нулю в том особом случае, когда все  $a_s$ , за исключением  $a_0$ , равны нулю, что означает, что  $\Psi = \Psi_0$ .

Приведем без доказательства формулировку вариационного принципа, непосредственно обобщающую его на случай возбужденных состояний. Если  $\tilde{\Psi}_i$  нормирована и ортогональна к набору приближенных или точных волновых функций для всех нижележащих по энергии состояний, то  $E_i$  больше или равно точной энергии  $E_i$ , т. е.

$$\bar{E}_i = \int \tilde{\Psi}_i \mathcal{H} \tilde{\Psi}_i dv \geq E_i. \quad (6.44)$$

Вариационный метод получения приближенных волновых функций состоит в следующем. На основании предыдущего опыта выбирают выражение, способное дать удовлетворительное представление волновой функции и содержащее параметры, значения которых еще подлежат определению. Затем на основе выражения (5.14) рассчитывают энергию как функцию этих параметров. Наилучшей считается та волновая функция, для которой рассчитанная энергия минимальна. Эта энергия будет настолько близка к точному значению, насколько это возможно для выбранного типа волновой функции. Параметры, соответствующие минимальной энергии, определяют оптимальную волновую функцию.

К сожалению, критерий минимума энергии не означает, что другие свойства, рассчитанные с полученной волновой функцией согласно уравнению (5.9), обязательно будут в максимальной степени близки к точным значениям этих свойств. Во многих случаях минимизированные по энергии волновые функции действительно позволяют удовлетворительно предсказать другие свойства. Однако не существует теоремы, позволяющей доказать это в общем случае.

Примером применения только что рассмотренного вариационного принципа служат радиальные волновые функции атомных орбиталей, взятые в виде слейтеровских функций (3.35). Коэффициенты в показателях экспонент ( $\xi$ ) этих функций были определены как те значения, которые минимизируют энергии основных состояний атомов. Рассчитанные таким образом оптимальные значения были приведены в табл. 3.2.

В некоторых случаях можно получить простое выражение энергии через вариационные параметры волновой функции. Это выражение затем можно продифференцировать и приравнять получающиеся значения нулю с тем, чтобы найти обычным путем минимум этого выражения. Во многих случаях, однако, это невозможно. Тогда следует рассчитать энергию для определенного набора численных значений параметров и определить минимум энергии графическим путем. Такой метод можно назвать численным в противоположность аналитическому методу минимизации энергии. Имеется один тип вариационных параметров,

для которых минимум всегда можно найти аналитическим методом. Это случай, когда вариационные параметры представляют собой набор линейных коэффициентов разложения, как, например, коэффициенты  $c_n$  в выражении (6.2). Эта процедура играет центральную роль в определении ЛКАО-коэффициентов молекулярных орбиталей, поэтому здесь будут подробно приведены соответствующие выкладки.

Задача состоит в определении коэффициентов в разложении

$$\Psi = N \sum_n c_n \phi_n, \quad (6.45)$$

которые минимизируют энергию

$$\bar{E} = \int \Psi \mathcal{H} \Psi dv \quad (6.46)$$

при условии, что  $\Psi$  нормирована. Разложение (6.45) обычно представляет собой или ЛКАО-разложение молекулярной орбитали, или разложение многоэлектронной волновой функции по произведениям орбитальных функций. Последний тип разложений будет рассмотрен в гл. 8. Важно отметить, что набор функций  $\phi_n$  в общем случае не состоит из собственных функций одного и того же гамильтониана, а каждая из этих функций может вообще не быть собственной функцией какого-либо гамильтониана. Таким образом, условия (6.34) и (6.40) для функций  $\phi$ , вообще говоря, не выполняются.

Условие нормировки функции (6.45) означает, что

$$N^2 \sum_m \sum_n c_m c_n \int \phi_m \phi_n dv = 1. \quad (6.47)$$

В выражении (6.15) введено обозначение

$$S_{mn} = \int \phi_m \phi_n dv \quad (6.48)$$

для интеграла перекрывания. Примем, что это определение применимо для любых функций  $\phi$ , не обязательно атомных орбиталей. Тогда уравнение (6.47) приводит к условию нормировки

$$N = \left[ \sum_m \sum_n c_m c_n S_{mn} \right]^{-1/2}. \quad (6.49)$$

Записывая гамильтониановские интегралы как [ср. с (6.22)]

$$H_{mn} = \int \phi_m \mathcal{H} \phi_n dv, \quad (6.50)$$

можно подставить (6.45) в (6.46) и, учитывая (6.49), получить

$$\bar{E} = \left[ \sum_m \sum_n c_m c_n S_{mn} \right]^{-1} \left[ \sum_m \sum_n c_m c_n H_{mn} \right]. \quad (6.51)$$

Выражение (6.51) можно переписать в виде

$$\sum_m \sum_n c_m c_n (H_{mn} - \bar{E} S_{mn}) = 0. \quad (6.52)$$

Требование, налагаемое вариационным принципом, состоит в том, что  $\bar{E}$  должна быть минимальна при вариации всех коэффициентов  $c_n$ . Дифференцируя по  $c_n$  при условии, что все остальные  $c_m$  постоянны, получим

$$2 \sum_m c_m (H_{mn} - \bar{E} S_{mn}) - \left[ \sum_m \sum_n c_m c_n S_{mn} \right] \frac{\partial \bar{E}}{\partial c_n} = 0. \quad (6.53)$$

Здесь множитель 2 обусловлен тем, что  $c_m$  входит в сумму дважды, в виде комбинаций  $c_m c_n$  и  $c_n c_m$ . Заметим, что как  $S_{mn}$ , так и  $H_{mn}$  не зависят от коэффициентов, а  $\bar{E}$  — функция коэффициентов.

В точке минимума  $(\partial \bar{E} / \partial c_n) = 0$ , и поэтому (6.53) принимает вид

$$\sum_m c_m (H_{mn} - \bar{E} S_{mn}) = 0. \quad (6.54)$$

Таких уравнений столько же, сколько коэффициентов  $c_n$ ; в математике их называют *секулярными уравнениями*. Системе уравнений удовлетворяет тривиальное решение, для которого все коэффициенты равны нулю. Однако это решение не представляет интереса. Нетривиальное решение существует при условии, что приведенный ниже детерминант (называемый *секулярным детерминантом*) равен нулю:

$$|H_{mn} - \bar{E} S_{mn}| = 0. \quad (6.55)$$

Это стандартный результат теории систем линейных уравнений. Его краткий вывод будет дан ниже для простого случая двух варьируемых коэффициентов.

Если раскрыть детерминант (6.55), он примет вид полинома  $N$ -й степени по  $\bar{E}$  (если имеется  $N$  варьируемых коэффициентов). Получающееся уравнение будет иметь  $N$  решений, которые обозначим  $\bar{E}_0, \bar{E}_1, \dots, \bar{E}_{N-1}$ . Подставляя каждое из этих решений в секулярные уравнения (6.54), можно получить для каждого решения соответствующие значения коэффициентов. Низшему значению энергии  $\bar{E}_0$  соответствует волновая функция, являющаяся вариационной оценкой для основного состояния, более высокие значения энергии дают вариационные оценки для возбужденных состояний.

Прежде чем перейти к практическому применению полученных выше уравнений, проанализируем более подробно алгебраическую структуру уравнений для случая двух переменных. Это

позволит получить общее представление о способе, которым атомные орбитали комбинируют с образованием молекулярных орбиталей. В частности, можно получить обоснование тех двух правил, которые были применены в разд. 6.2 для определения степени смешивания атомных  $2s$ - и  $2p$ -орбиталей в молекулярных орбиталях гомоядерных двухатомных молекул.

Рассмотрим базис двух функций  $(\phi_a, \phi_b)$ , представляющих собой атомные орбитали двух соседних атомов и взаимодействующих между собой с образованием молекулярных орбиталей вида

$$\psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b. \quad (6.56)$$

Секулярные уравнения (6.54) для рассматриваемого случая имеют вид

$$c_a (H_{aa} - \bar{E} S_{aa}) + c_b (H_{ab} - \bar{E} S_{ab}) = 0, \quad (6.57)$$

$$c_a (H_{ba} - \bar{E} S_{ba}) + c_b (H_{bb} - \bar{E} S_{bb}) = 0. \quad (6.58)$$

Без какой-либо потери общности можно считать, что базисные функции нормированы ( $S_{aa} = S_{bb} = 1$ ). Другое упрощение связано с тем, что интегралы  $H$  и  $S$  симметричны по своим индексам. Это очевидно для интегралов перекрывания, так как порядок расположения двух функций в интегралах типа (6.48) несуществен. Для интегралов  $H$ -типа это свойство не всегда очевидно, поскольку гамильтониан содержит операторы дифференцирования. Можно, однако, показать, что гамильтониан представляет собой оператор специального вида, для которого это свойство действительно выполняется. Поэтому секулярные уравнения принимают вид

$$c_a (H_{aa} - \bar{E}) + c_b (H_{ab} - \bar{E} S_{ab}) = 0, \quad (6.59)$$

$$c_a (H_{ab} - \bar{E} S_{ab}) + c_b (H_{bb} - \bar{E}) = 0. \quad (6.60)$$

Если значение  $\bar{E}$  известно, то из (6.59) или (6.60) всегда можно найти отношение  $c_a : c_b$ . Из (6.59) получим

$$\frac{c_a}{c_b} = - \frac{H_{ab} - \bar{E} S_{ab}}{H_{aa} - \bar{E}}. \quad (6.61)$$

Аналогично из (6.60) найдем

$$\frac{c_a}{c_b} = - \frac{H_{bb} - \bar{E}}{H_{ab} - \bar{E} S_{ab}}. \quad (6.62)$$

Очевидно, это отношение в обоих случаях должно быть одним и тем же. Следовательно, приравнявая правые части уравнений (6.61) и (6.62), после преобразований получим

$$(H_{aa} - \bar{E})(H_{bb} - \bar{E}) = (H_{ab} - \bar{E} S_{ab})^2. \quad (6.63)$$

Это условие совпадает с получающимся приравниванием нулю секулярного детерминанта (6.55)

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - \bar{E} & H_{ab} - \bar{E}S_{ab} \\ H_{ab} - \bar{E}S_{ab} & H_{bb} - \bar{E} \end{vmatrix} = 0, \quad (6.64)$$

что нетрудно проверить, раскрывая детерминант по стандартному правилу.

Преобразуя (6.63), получим следующее квадратичное по  $\bar{E}$  уравнение:

$$\bar{E}^2(1 - S_{ab}^2) - \bar{E}(H_{aa} + H_{bb} - 2H_{ab}S_{ab}) + (H_{aa}H_{bb} - H_{ab}^2) = 0. \quad (6.65)$$

Корни этого уравнения можно явно выразить через  $H$ - и  $S$ -интегралы, однако соответствующие выражения выглядят несколько громоздко. Поэтому рассмотрим более простой случай, когда  $S_{ab}$  можно пренебречь; получающиеся при этом выводы остаются в силе и для большинства встречающихся на практике значений интеграла перекрывания (напомним, что абсолютная величина  $S_{ab}$  не может превышать единицу).

Полагая в (6.55)  $S_{ab} = 0$ , получим квадратичное уравнение, корни которого имеют вид

$$\bar{E} = 1/2 \{ (H_{aa} + H_{bb}) \pm [(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4H_{ab}^2]^{1/2} \}. \quad (6.66)$$

Особый интерес представляют два предельных случая. Во-первых, если  $H_{aa} = H_{bb}$  (случай гомоядерных двухатомных молекул для двух атомных орбиталей одного и того же типа), то два решения примут вид

$$\bar{E} = H_{aa} \pm H_{ab}. \quad (6.67)$$

Другими словами, два значения энергии расположены по обе стороны от  $H_{aa}$  и разделены интервалом  $2H_{ab}$ . Это приводит к симметричному расщеплению между связывающими и разрыхляющими молекулярными орбиталями, схематически показанному на рис. 6.6.

Второму случаю соответствует  $|H_{ab}| \ll |H_{aa} - H_{bb}|$ . В этом случае корень квадратный в (6.66) можно разложить по теореме о биномах по степеням отношения

$$\frac{H_{ab}}{H_{aa} - H_{bb}}, \quad (6.68)$$

что для ведущих членов разложений двух решений дает

$$\bar{E} = H_{aa} + \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}}, \quad (6.69)$$

и

$$\bar{E} = H_{bb} - \frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}}. \quad (6.70)$$

В этом случае энергии молекулярных орбиталей смещены по сравнению с энергиями атомных орбиталей на величину

$$\frac{H_{ab}^2}{H_{aa} - H_{bb}}, \quad (6.71)$$

причем один уровень сдвинут по энергии вверх, а другой — вниз. Кроме того, если  $H_{aa} > H_{bb}$ , то уровень с невозмущенной энергией  $H_{aa}$  смещается вверх, а уровень с энергией  $H_{bb}$  смещается вниз: взаимодействие между уровнями приводит к тому, что они как бы отталкиваются. Ясно, что если отношение (6.68) очень мало вследствие того, что или  $H_{ab}$  мало, или  $|H_{aa} - H_{bb}|$  велико, то соответствующие энергии смещаются лишь на небольшую величину. В этом случае если подставим (6.69) или (6.70) в выражение (6.62), чтобы найти отношение коэффициентов, то убедимся, что это отношение или очень мало, или очень велико. Другими словами, доминирующий вклад в волновую функцию вносит лишь одна из атомных орбиталей. Этот результат подтверждает сделанное в разд. 6.2 предположение о том, что можно пренебречь смешиванием атомных орбиталей, если их энергии сильно различаются или если интеграл от гамильтониана между этими состояниями мал или равен нулю. Более общее доказательство этого результата можно дать на основе теории возмущений, которая будет рассмотрена в гл. 11.

Во всех выражениях от (6.31) до (6.71) для обозначения вариационной энергии был использован символ с черточкой  $\bar{E}$ , чтобы отметить, что она не является точным собственным значением гамильтониана. Если бы вариационная волновая функция была бы совершенно гибкой, что в принципе можно достигнуть бесконечным разложением типа (6.45), величина  $\bar{E}$  была бы равна точной энергии. В этом случае можно получить секулярное уравнение (6.54) более простым и коротким способом, чем это было сделано ранее.

Если подставить разложение (6.45) в уравнение Шрёдингера

$$(\mathcal{H} - E)\psi = 0, \quad (6.72)$$

то найдем

$$\sum_n c_n (\mathcal{H} - E)\phi_n = 0. \quad (6.73)$$

Это уравнение решать не проще, чем (6.72). Однако можно преобразовать его в систему линейных уравнений, последовательно умножая левую часть уравнения (6.73) на каждую из базисных функций и интегрируя по переменным, от которых зависит волновая функция. Умножая (6.73) на  $\phi_m$  и интегрируя, получим

$$\sum_n c_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0, \quad (6.74)$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в уравнениях (6.48) и (6.50). Эти уравнения (по одному для каждого  $m$ ) тождественны по форме секулярным уравнениям, за исключением того, что вместо  $\bar{E}$  здесь фигурирует  $E$ . Приведенный выше вывод уравнения (6.74) справедлив, лишь если выполняется (6.72). В действительности это обычно не так, если только разложение не является бесконечным. Однако в дальнейшем для краткости при решении секулярных уравнений будем опускать черточку над обозначением энергии, хотя следует помнить, что энергии, получаемые в результате их решения, не будут точными собственными значениями гамилтониана, а лишь приближенными вариационными оценками для них.

#### 6.4. Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул

В качестве иллюстрации применения секулярных уравнений для определения коэффициентов молекулярных орбиталей рассмотрим две простые гетероядерные молекулы  $\text{LiH}$  и  $\text{HF}$ .  $\text{LiH}$  — простейшая гетероядерная молекула, представляющая интерес для химии. Поскольку в этой молекуле четыре электрона, немедленно возникает задача учета взаимодействия между ними. Проще было бы рассмотреть одноэлектронную систему  $\text{HeH}^{2+}$ , для которой возможно точное решение, однако такой расчет не представляет большого интереса с точки зрения химии.

В качестве базиса для построения молекулярных орбиталей возьмем  $1s$ -орбиталь атома водорода, а также  $1s$ - и  $2s$ -орбитали атома лития. Если бы потребовалось получить точное представление молекулярных орбиталей, без сомнения следовало бы включить в базисный набор  $2p$ -орбитали атома  $\text{Li}$ . Однако чтобы упростить последующее рассмотрение, не будем этого делать.

Волновая функция и энергия  $1s$ -орбитали атома  $\text{H}$  имеют вид

$$1s_{\text{H}} = \pi^{-1/2} \exp(-r), \quad E(1s_{\text{H}}) = -0,5E_{\text{H}}. \quad (6.75)$$

Для  $1s$ -орбитали атома  $\text{Li}$  возьмем слейтеровскую функцию (3.35), которая с учетом нормировочного множителя имеет вид

$$1s_{\text{Li}} = (\xi_1^3/\pi)^{1/2} \exp(-\xi_1 r). \quad (6.76)$$

Для описания  $2s$ -орбитали атома  $\text{Li}$  примем функцию типа (3.38), которая имеет нули, ортогональна к  $1s_{\text{Li}}$  и достаточно хорошо описывает хартри-фоковскую атомную  $2s$ -орбиталь

$$2s_{\text{Li}} = \lambda_2 (\xi_2^5/3\pi)^{1/2} r \exp(-\xi_2 r) - \lambda_1 1s_{\text{Li}}. \quad (6.77)$$

Вариационный расчет атома  $\text{Li}$ , в котором  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  рассматриваются в качестве вариационных параметров (т. е. энергия



минимизируется по всем этим параметрам), приводит к результату

$$\xi_1 = 2,69, \quad \xi_2 = 0,64, \quad \lambda_2 = 1,10, \quad \lambda_1 = 0,18. \quad (6.78)$$

Энергии двух орбиталей равны

$$E(1s_{\text{Li}}) = -2,45E_{\text{H}}, \quad E(2s_{\text{Li}}) = -0,19E_{\text{H}}. \quad (6.79)$$

Интегралы перекрывания между тремя базисными функциями для экспериментального межъядерного расстояния в LiH ( $3,0a_0$ ) составляют

$$S(1s_{\text{H}}, 1s_{\text{Li}}) = 0,096, \quad S(1s_{\text{H}}, 2s_{\text{Li}}) = 0,463, \quad S(1s_{\text{Li}}, 2s_{\text{Li}}) = 0. \quad (6.80)$$

Отсюда видно, что имеется лишь слабое перекрывание между  $1s$ -орбиталями атомов водорода и лития. Кроме того,  $1s$ -орбиталь атома Li имеет гораздо большую энергию, чем две другие атомные орбитали. На основе рассмотрения, проведенного в двух предыдущих разделах, делаем вывод, что основной вклад в химическую связь двух атомов обусловлен смешиванием  $1s$ -орбитали атома водорода и  $2s$ -орбитали атома лития. Поэтому будем рассматривать молекулярные орбитали валентных электронов как линейную комбинацию двух базисных функций

$$\Psi = c_a \phi_a + c_b \phi_b, \quad (6.81)$$

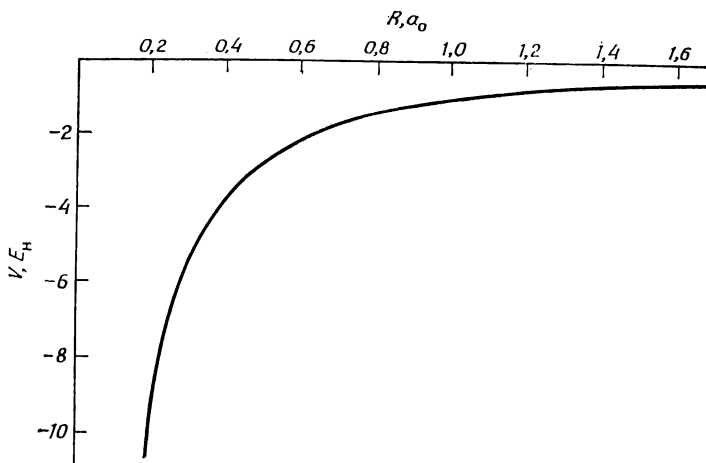
где

$$\phi_a = 2s_{\text{Li}} \quad \text{и} \quad \phi_b = 1s_{\text{H}}.$$

Эффективный одноэлектронный гамильтониан для валентных электронов состоит из оператора кинетической энергии ( $-\frac{1}{2}\nabla^2$ ) и следующих членов потенциальной энергии:

- 1) притяжение к протону ( $-1/r_{\text{H}}$ );
- 2) притяжение к ядру атома Li ( $-3/r_{\text{Li}}$ );
- 3) отталкивание со стороны двух  $1s$ -электронов атома Li;
- 4) отталкивание со стороны других валентных электронов.

Третий член имеет довольно сложный вид, однако его можно рассчитать, если известна функция  $1s$ -орбитали атома Li. Из законов электростатики известно, что потенциал вне заряженной сферической полости равен потенциалу заряда, помещенного в центр, а внутри полости потенциал постоянен и равен ее заряду. Таким образом, на больших расстояниях от ядра потенциал, действующий на валентный электрон со стороны двух  $1s$ -электронов, равен  $2/r_{\text{Li}}$ . На малых расстояниях он монотонно возрастает и достигает предельного значения  $+2$  на ядре лития. Объединяя этот потенциал отталкивания с членом 2, представляющим собой потенциал притяжения к ядру атома лития, получим эффективный потенциал притяжения иона  $\text{Li}^+$ , приведенный на рис. 6.8.


 Рис. 6.8. Эффективный потенциал притяжения ( $V$ ) иона  $\text{Li}^+$ .

Большую трудность представляет расчет члена 4, соответствующего потенциалу отталкивания со стороны других валентных электронов, так как еще не известна волновая функция валентной молекулярной орбитали. Как было показано в гл. 3 при обсуждении молекулярных орбиталей многоэлектронного атома, решение этой задачи состоит в том, чтобы выбрать начальное приближение для волновых функций (т. е.  $c_a$  и  $c_b$ ) и найти соответствующий им приближенный потенциал. На основе этого потенциала можно рассчитать матричные элементы гамильтониана, после чего решение получающихся секулярных уравнений даст лучшее приближение для коэффициентов  $c_a$  и  $c_b$ . После нескольких повторений этого цикла приближенные решения сойдутся к конечному результату.

На практике для рассматриваемой простой задачи с двумя базисными функциями ССП процедура сходится очень быстро вне зависимости от того, какие приближенные значения коэффициентов  $c_a$  и  $c_b$  взяты. Рассмотрим только первый шаг этой итерационной процедуры. Матричные элементы гамильтониана равны (в атомных единицах)

$$H_{aa} = -0,102, \quad H_{bb} = -0,267, \quad H_{ab} = -0,223. \quad (6.82)$$

С учетом значений интегралов перекрывания [уравнение (6.80)] секулярные уравнения (6.59) и (6.60) принимают вид

$$\begin{aligned} c_a(-0,102 - E) + c_b(-0,223 - 0,463E) &= 0, \\ c_a(-0,223 - 0,463E) + c_b(-0,267 - E) &= 0. \end{aligned} \quad (6.83)$$

Разлагая секулярный детерминант, получим следующее квадратичное по  $E$  уравнение:

$$0,7856E^2 + 0,1625E - 0,0225 = 0. \quad (6.84)$$

Корни этого уравнения равны  $E = -0,302$  и  $0,095$ .

Наинижему по энергии состоянию соответствуют два электрона на орбитали с энергией  $-0,302E_H$ . Чтобы определить значения коэффициентов для этой орбитали, подставим найденное значение энергии в секулярное уравнение (6.83). В результате получим

$$\frac{c_a}{c_b} = 0,416. \quad (6.85)$$

Абсолютные значения коэффициентов определяются условием нормировки молекулярной орбитали, что с учетом уравнения (6.47) приводит к выражению

$$c_a^2 + c_b^2 + 2c_a c_b S_{ab} = 1. \quad (6.86)$$

Решение уравнений (6.85) и (6.86) дает молекулярную орбиталь

$$\psi = 0,333\phi_a + 0,801\phi_b. \quad (6.87)$$

Снова отметим, что если потенциал рассчитан с применением этой орбитали, то получаются гамильтониановские интегралы, приведенные в (6.82).

Исходя из волновой функции (6.87), можно рассчитать распределение плотности вероятности двух валентных электронов в молекуле

$$2\psi^2 = 0,222\phi_a^2 + 1,283\phi_b^2 + 1,067\phi_a\phi_b. \quad (6.88)$$

Это выражение содержит вклады от каждой атомной орбитали, а также перекрестный член, называемый *плотностью перекрывания*. Из соображений наглядности обычно принято делить эту плотность перекрывания в равной степени между двумя атомными центрами при помощи замены

$$\phi_a\phi_b \rightarrow \frac{S_{ab}}{2} (\phi_a^2 + \phi_b^2). \quad (6.89)$$

Замена (6.89) не изменяет полной электронной плотности. Это можно проверить интегрированием по всему пространству, что дает в обеих частях равенства  $S_{ab}$ . Подставляя (6.89) в (6.88), получим так называемую *малликеновскую заселенность*

$$2\psi^2 = 0,469\phi_a^2 + 1,531\phi_b^2. \quad (6.90)$$

Отсюда видно, что электронная заселенность орбитали водорода ( $\phi_b$ ) выше, чем заселенность орбитали лития ( $\phi_a$ ). Полный заряд

в молекуле равен суммарному заряду электронов и ядер. Электронная заселенность на атоме лития равна 2,469 (с учетом двух  $1s$ -электронов), и, следовательно, полный заряд на атоме лития равен  $+0,531e$ . Полный заряд на атоме водорода равен  $+1 - 1,531 = -0,531e$ .

Полученный результат согласуется с химическими данными о молекуле  $\text{LiH}$  как о соединении, в котором дипольный момент соответствует структуре  $\text{Li}^+\text{H}^-$ . Экспериментальное значение дипольного момента равно 5,8 Д (табл. 5.1), а расчет дает 4,0 Д.

Сопоставим проведенный выше расчет молекулы  $\text{LiH}$  с аналогичным анализом молекулярных орбиталей  $\text{HF}$ . Для упрощения анализа предположим, что  $2s$ -орбиталь атома фтора является несвязывающей и содержит в основном состоянии два электрона. Это представляет собой обобщение приближения, сделанного для молекулы  $\text{LiH}$ , когда  $1s$ -орбиталь лития считали несвязывающей.

Такое приближение менее обосновано как с точки зрения энергии, так и с точки зрения величины интеграла перекрывания между  $2s$ -орбиталью атома фтора и  $1s$ -орбиталью атома водорода. Однако, как будет видно далее, получающиеся результаты качественно согласуются с данными более точных расчетов.

Таким образом, базисный набор будет состоять из  $2p$ -орбиталей атома фтора и  $1s$ -орбитали атома водорода. Следуя той же процедуре, что и для гомоядерных двухатомных молекул, выберем систему координат так, чтобы  $2p$ -орбитали можно было классифицировать по типу  $2p\sigma$  и  $2p\pi$  (дважды вырожденные). Последние также будут несвязывающими, так как в рассматриваемом базисном наборе отсутствуют орбитали атома водорода, обладающие  $\pi$ -симметрией. Поэтому диаграмма орбитальных энергий имеет вид, приведенный на рис. 6.9.

Для упрощения конкретных расчетов примем приближение нулевого перекрывания, которое приводит к выражению (6.66). Вместо того чтобы пытаться рассчитать  $H$ -интегралы, аппроксимируем разность  $H_{aa}$  и  $H_{bb}$  разностью потенциалов ионизации для орбиталей свободных атомов. Другими словами, воспользуемся теоремой Купманса и предположим также, что влияние на эти атомные энергии со стороны другого атома невелико. Энергия  $2p$ -орбитали, установленная из данных по атомным спектрам, составляет  $-18,7 \text{ эВ}^*$ . Это значение получено усреднением по нескольким состояниям атома и иона, принадлежащим одной и той же электронной конфигурации.

В рассматриваемой модели энергия  $\pi$ -орбитали та же, что и атомной  $2p$ -орбитали, за вычетом эффектов, обусловленных

\* Поскольку параметры для этого расчета взяты из фотоэлектронной спектроскопии, удобно использовать в качестве единицы измерения энергии электронвольт.

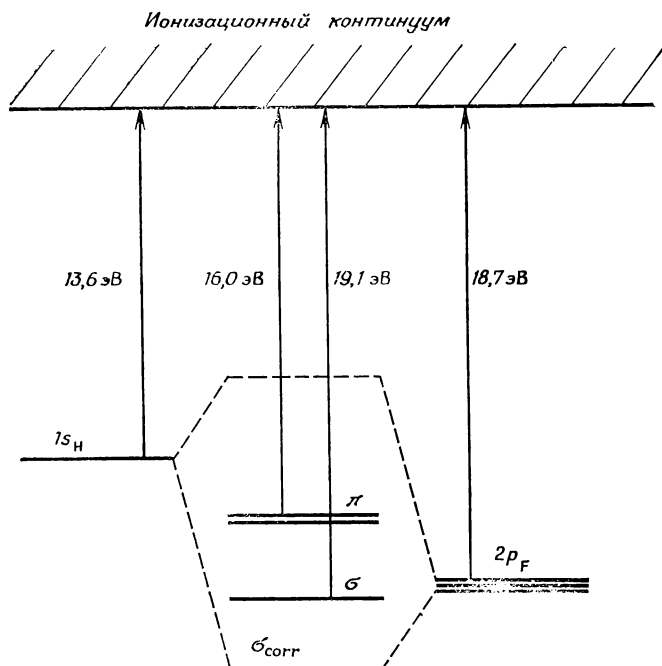


Рис. 6.9. Диаграмма орбитальных энергий для HF.

$\sigma_{corr}$  — энергия связывающей  $\sigma$ -орбитали с учетом поправки на электронное отталкивание найденной из значений энергий  $\pi$ -орбиталей.

полярностью связи HF. Химический опыт подсказывает, что электронное распределение в молекуле имеет характер дипольной структуры  $H^+F^-$ . Отрицательный заряд на атоме фтора приводит к электростатической дестабилизации  $\pi$ -электронов и, следовательно, к уменьшению потенциала ионизации по сравнению с его значением для свободного атома. Из фотоэлектронного спектра HF [4] следует, что потенциал ионизации  $\pi$ -электронов равен 16,0 эВ, так что эта энергия дестабилизации составляет 2,7 эВ. Ее можно было бы рассматривать как большую величину, однако следует напомнить, что энергия электростатического отталкивания двух электронов, находящихся на расстоянии 1 Å, равна 14 эВ.

Потенциал ионизации  $\sigma$ -электронов молекулы HF составляет 19,1 эВ, причем разность между ним и потенциалом ионизации  $\pi$ -электронов (3,1 эВ) в рассматриваемой модели обусловлена взаимодействием между  $2p\sigma$ -орбиталью атома фтора и  $1s$ -орбиталью атома водорода. Предположим, что электростатическое отталкивание, о котором шла речь выше, имеет одну и ту же

величину для  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов на фторе. Таким образом, до того как будет внесена поправка на это отталкивание, энергия связывающей молекулярной  $\sigma$ -орбитали будет равна  $19,1 + 2,7 = 21,8$  эВ. Найдем теперь, какое значение матричного гамильтониана  $H_{ab}$  следует взять, чтобы воспроизвести эту энергию молекулярной орбитали. Оценим сначала его величину из соотношения (6.69). Полагая, что индексы  $a$  и  $b$  относятся соответственно к орбиталям фтора и водорода, получим

$$-21,8 = -18,7 + \frac{H_{ab}^2}{-18,7 + 13,6}, \quad (6.91)$$

откуда

$$|H_{ab}| = 4,0 \text{ эВ}. \quad (6.92)$$

Такой подход не позволяет определить знак  $H_{ab}$ , который фактически зависит от выбора знака  $2p$ -орбитали (т. е. от того, принимает ли она положительные значения в направлении к атому водорода или в обратном направлении). Для положительных значений интеграла перекрывания между двумя атомными орбиталями величина  $H_{ab}$  отрицательна.

Справедливость выражения (6.69) основана на предположении, что  $|H_{ab}|$  значительно меньше, чем  $|H_{aa} - H_{bb}|$ . Однако из приведенных выше равенств следует, что это не так. Поэтому необходимо вернуться к выражению (6.66) и получить из него значение  $H_{ab}$ , соответствующее уточненному значению ( $-21,8$  эВ) энергии для  $\sigma$ -орбитали. Подставляя соответствующие величины, найдем

$$-21,8 = 1/2 \{ -18,7 - 13,6 - [(-18,7 + 13,6)^2 + 4H_{ab}^2]^{1/2} \}, \quad (6.93)$$

откуда следует

$$|H_{ab}| = 5,0 \text{ эВ}. \quad (6.94)$$

Заметим, что это значение несколько больше полученного на основе выражения (6.69).

Теперь можно рассчитать волновую функцию связывающей молекулярной  $\sigma$ -орбитали, подставляя найденное значение  $H_{ab}$  и энергию стабилизации в секулярные уравнения. Выбирая для  $H_{ab}$  отрицательный знак в приближении нулевого перекрывания, из (6.59) получим

$$c_a(3,1) + c_b(-5,0) = 0, \quad (6.95)$$

откуда

$$\psi = 1,6\phi_a(2p\sigma) + \phi_b(1s_H). \quad (6.96)$$

Как и предполагалось, эта молекулярная орбиталь имеет большую амплитуду на фторе, чем на водороде. Два электрона на этой орбитали находятся на  $(1,6/2,6)^2 \cdot 100 = 62\%$  на атоме

фтора и на 38% на атоме водорода, так что полный заряд на атоме водорода равен  $1 - 2 \cdot 0,38 = +0,24e$ . Точные расчеты [5] с минимальным базисом и с включением в молекулярную орбиталь 2s-орбитали атома фтора дают полный заряд  $+0,15e$ .

Проведенные выше расчеты молекулы HF не претендуют на точность и преследуют лишь очень ограниченные цели. В качестве исходных данных были использованы потенциалы ионизации молекулы и изолированных атомов и в результате найдено электронное распределение в молекуле. Главная задача в такого рода расчетах должна состоять в том, чтобы получить максимум результатов с минимумом исходных данных. Это трудно осуществить, рассматривая (как это было сделано выше) лишь изолированную молекулу вне связи с родственными ей соединениями. Когда в гл. 9 будут обсуждаться аналогичные расчеты для органических молекул, станет ясно, что такие расчеты могут обладать значительной предсказательной силой.

### 6.5. Методы *ab-initio* и эмпирические подходы

Обсуждение молекулярных орбиталей LiH и HF, проведенное в предыдущем разделе, позволило познакомиться с двумя разными подходами, широко применяемыми в теории валентности. При расчетах LiH исходили из базисных функций, установленных явными алгебраическими выражениями, и гамильтониана для молекулярных орбиталей, имеющего вид суммы кинетической и потенциальной энергий электронов. Поэтому можно было в явном виде вычислить интегралы, входящие в секулярные уравнения, и после проведения процедуры самосогласования найти молекулярные орбитали. Несмотря на то что было введено дополнительное приближение, что 1s-орбиталь атома Li не вносит вклада в валентные молекулярные орбитали, тем не менее ни на одной стадии этого вывода не привлекались какие-либо экспериментальные данные о свойствах атомов или молекул, чтобы найти значения *H*- и *S*-интегралов. Такие расчеты называют расчетами *ab-initio*\* или приближенными расчетами *ab-initio* — в том случае, если сделаны какие-либо приближения при расчете интегралов *H*- и *S*-типов.

Характер рассмотрения HF был совершенно иным. Были взяты энергии базисных функций из экспериментальных атомных уровней энергии и оценен матричный элемент взаимодействия  $H_{ab}$  по измеренным значениям потенциалов ионизации молекулы. Такие расчеты называют эмпирическими, подразумевая, что они основаны на эксперименте. Строго говоря, вся квантовая меха-

---

\* *Ab-initio* — с начала (лат.). Далее этот термин переводится как «эмпирические расчеты». — Прим. перев.

ника является эмпирической теорией, поскольку ее фундамент основан на экспериментальных наблюдениях. Однако в теории валентности употребляют слово «эмпирические», чтобы отличить подобные расчеты от расчетов *ab-initio*, в которых не используют экспериментальной информации об атомах или молекулах.

Эмпирические теории валентности на протяжении многих лет совершенствовались и сыграли важную роль в развитии химии переходных металлов, физике твердого тела и химии ненасыщенных углеводородов. Эти вопросы будут обсуждены в дальнейших главах. В последние годы с развитием вычислительной техники эмпирические методы до некоторой степени отошли на второй план, уступив место неэмпирическим расчетам. Тем не менее в химии им обеспечено определенное место благодаря тому вкладу, который они внесли в химические идеи и концепции. Именно по этой причине они подробно рассмотрены в данной монографии.

### 6.6. Изoeлектронный принцип

Согласно теории валентности Льюиса, электроны в молекуле связаны с определенными атомами. При образовании химической связи некоторые из них обобществляются двумя атомами. В гл. 14 будет видно, что эта картина привела к развитию (уже на квантовомеханическом языке) метода *валентных связей* (ВС). В методе молекулярных орбиталей (МО) электроны не считают связанными с определенными атомами. Вместо этого полагают, что молекулярные орбитали распространяются, вообще говоря, на всю молекулу. Связь с атомными орбиталями устанавливают лишь на уровне ЛКАО-разложения, представляющего собой физически обоснованное и математически удобное средство решения соответствующих уравнений.

Поскольку теория МО не подчеркивает атомного происхождения электронов в молекуле, она очень удобна для рассмотрения концепции изoeлектронности, широко распространенной в химии. Эта концепция состоит в том, что молекулы, имеющие сходные ядерные конфигурации и одинаковое число электронов, часто обладают близкими свойствами. Прежде всего это относится к таким физическим свойствам, как потенциал ионизации, в меньшей степени это справедливо в отношении реакционной способности.

Примеры использования концепции изoeлектронности будут даны ниже, в частности при сопоставлении свойств бензола и пиридина. Здесь же будет изложена суть этой идеи для случая двухатомных молекул, образованных атомами элементов первого периода. Двумя изoeлектронными молекулами являются  $N_2$  и  $CO$ . Значительное различие реакционной способности  $CO$  и



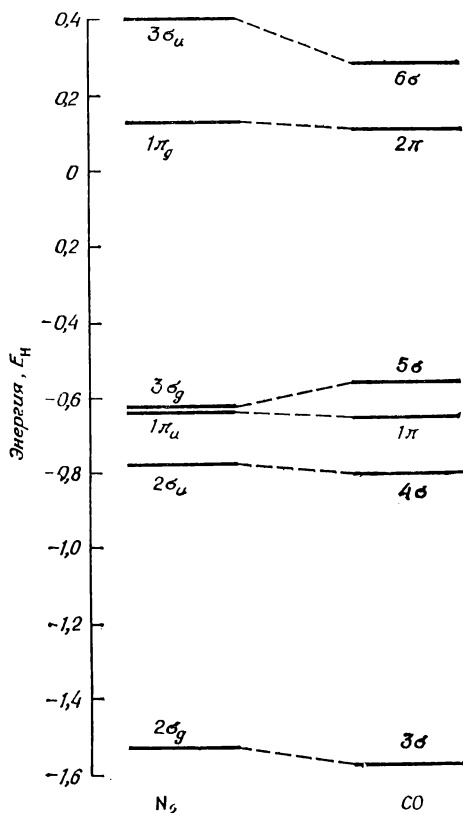


Рис. 6.10. Корреляция между энергиями валентных орбиталей молекул  $N_2$  и  $CO$  [7].

сравнительной инертности  $N_2$  маскирует их сходство в других отношениях. Так, пример недавно полученных соединений, таких, как



где  $XY$  —  $N_2$  или  $CO$ , показывает, что  $N_2$  и  $CO$  могут обладать сходными свойствами, когда они выступают в качестве лигандов в комплексах переходных металлов.

Как видно из расчетов и анализа фотоэлектронных спектров, существует взаимно однозначное соответствие между валентными молекулярными орбиталями и энергиями молекул  $CO$  и  $N_2$ . Схема этого соответствия приведена на рис. 6.10. Молекулярным орбиталям  $CO$  нельзя приписать символы  $g$  и  $u$ , которые характеризуют поведение при инверсии в случае гомоядерных двухатомных молекул (см. рис. 5.8), поскольку коэффициенты,

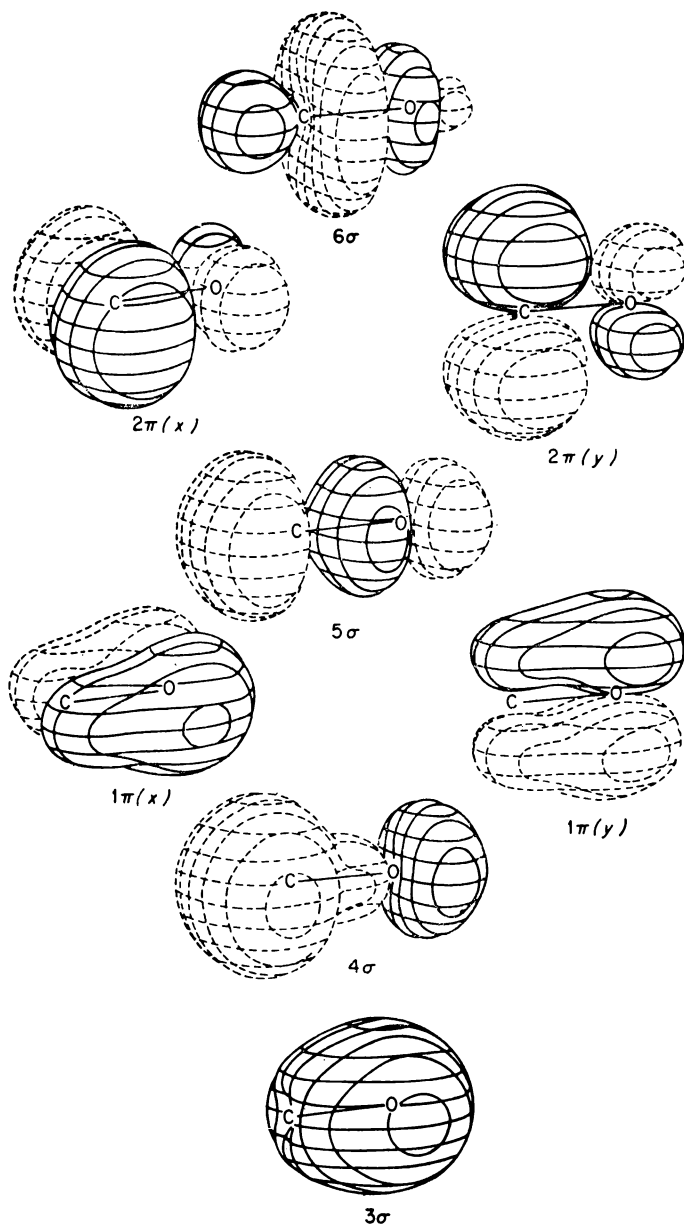


Рис 6.11. Валентные молекулярные орбитали молекулы CO  
*Jørgensen, Salem, см. рис. 6.4.*

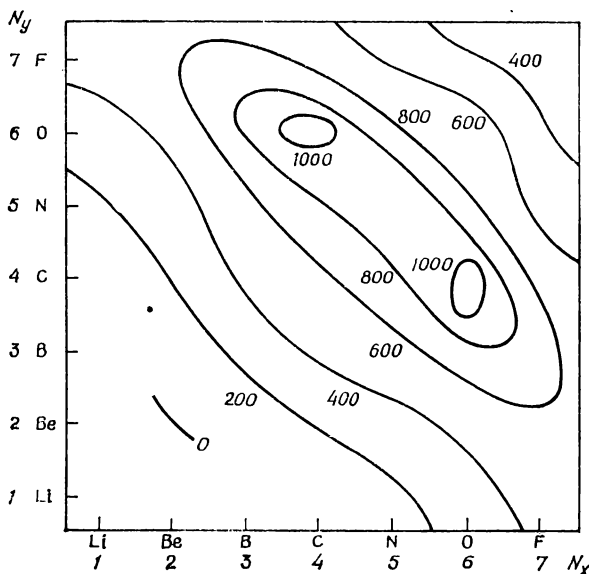


Рис. 6.12. Энергии диссоциации  $D_e(N_x, N_y)$  (энергии на контурах даны в кДж·моль<sup>-1</sup>) двухатомных молекул, образованных атомами элементов первого периода, рассматриваемые как непрерывные функции числа валентных электронов на отдельных атомах

(Авторы благодарны У. Шиену, указавшему на эту зависимость).

определяющие вклад орбиталей атомов углерода и азота в любую молекулярную орбиталь, будут различаться по величине. Поэтому низшая по энергии валентная орбиталь здесь будет третьей  $\sigma$ -орбиталью (две орбитали внутренних оболочек являются  $\sigma$ -орбиталями), а не второй  $\sigma_g$ -орбиталью.

Поскольку кислород более электроотрицателен, чем углерод, т. е. электроны сильнее связаны с кислородом, атомные орбитали кислорода вносят больший вклад в связывающие молекулярные орбитали CO (например,  $3\sigma$ ,  $1\pi$ ), чем орбитали углерода. В разрыхляющие орбитали (например,  $4\sigma$ ,  $2\pi$ ), наоборот, больший вклад вносят атомные орбитали атома углерода, а не кислорода. Это подтверждают трехмерные представления валентных орбиталей CO, приведенные на рис. 6.11.

В основном состоянии молекулы CO электроны занимают молекулярные орбитали до  $5\sigma$ -орбитали включительно. По аналогии с  $N_2$  следует считать это тройной химической связью, которую можно описать классической валентной структурой  $C \equiv O^+$ . Однако  $5\sigma$ -орбиталь CO не обладает такой большой энергией связи, как  $3\sigma_g$ -орбиталь  $N_2$ , поэтому правильнее была

бы структура  $C=O$ , в которой атом углерода двухвалентен. Результаты сопоставления силовых постоянных для связей  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ , равных соответственно 2294, 1902 и  $1177 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1} *$ , находятся в согласии со структурой, промежуточной между этими двумя крайними случаями.

Особенно ярко принцип изоэлектронности проявляется при рассмотрении энергий диссоциации двухатомных молекул, образованных атомами элементов первого периода.

Если рассматривать их как дискретные значения непрерывной функции  $D_e(N_x, N_y)$ , где  $N_x$  и  $N_y$  — числа электронов на каждом атоме, то, как видно из рис. 6.12, контуры этой поверхности в основном параллельны линиям  $N_x + N_y = \text{const}$ . Энергии диссоциации слегка уменьшаются с увеличением разности  $N_x - N_y$  (исключением является увеличение энергии диссоциации при переходе от  $N_2$  к  $CO$ ), однако именно приближенное постоянство энергий диссоциации для изоэлектронных молекул составляет основную особенность диаграммы, приведенной на рис. 6.12.

### 6.7. Конфигурации типа благородных газов и формальное состояние окисления

Доминирующая концепция ранних теорий валентности, развитых Льюисом и другими, заключается в том, что при образовании химической связи атомы обмениваются электронами или перераспределяют их с образованием электронных конфигураций, обладающих наибольшей стабильностью или инертностью по отношению к дальнейшим химическим превращениям. Поскольку внешние оболочки атомов всех благородных газов содержат по восемь электронов, наиболее важным критерием стабильности стало *правило октетов*, предложенное независимо Косселем и Льюисом в 1916 г. Впоследствии Льюис ввел свою концепцию двухэлектронной связи и перенес акцент с правила октетов на *правило двух электронов*.

Для соединений переходных металлов соответствующие благородные газы ( $Kr$ ,  $Xe$ ,  $Rn$ ) имеют во внешней оболочке по восемнадцать электронов (если учитывать  $d$ -электроны). Поэтому, как будет показано ниже, для их описания оказалось полезным так называемое *правило восемнадцати электронов*, впервые предложенное Седжвиком.

Обычно химики называют стабильными те молекулы, которые инертны в лабораторных условиях. Иными словами, они не диссоциируют, не полимеризуются и не реагируют с водой или кислородом при нормальных температурах. Успехи в развитии

\*  $10^2 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ мдин} \cdot \text{А}^{-1}$ .

техники эксперимента, связанные с применением сухих камер, вакуумных линий и низких температур, позволяют осуществлять синтез и исследование свойств соединений, нестабильных в указанных выше условиях. Спектроскопист может исследовать молекулы или ионы в очень небольших концентрациях или использовать такие методы, как импульсный фотолиз, для изучения веществ, существующих лишь очень короткое время. В спектроскопии можно рассматривать молекулу как стабильную, если ее поверхность потенциальной энергии (разд. 5.1) имеет минимум. Так, например, как видно из рис. 5.1, система  $\text{H}_2^+$  спектроскопически стабильна, однако химически не стабильна. Это значит, что правила двух, восьми и восемнадцати электронов имеет смысл применять лишь для описания химически стабильных молекул.

Мерой химической стабильности является полная энергия молекулы (или системы молекул) по отношению к сумме энергий молекул, в которые она может быть преобразована. Так, неэмпирические расчеты по методу МО ССП некоторых гидридов бора, углерода и азота дают следующие энергии комплексообразования [6]:

	кДж·моль <sup>-1</sup>		кДж·моль <sup>-1</sup>
$\text{BH}_3 + \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$	86	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	284
$\text{BH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$	89	$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 \cdot \text{NH}_3$	2

Соединения  $\text{BH}_3$  и  $\text{CH}_3$ , не удовлетворяющие правилу октетов, в значительной степени стабилизируются при димеризации или при присоединении к стабильным соединениям (например,  $\text{BH}_3 + \text{NH}_3$ ), в то время как при соединении двух систем ( $\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$ ), удовлетворяющих правилу октетов, понижения энергии почти не происходит. Хотя известно, что расчеты этого типа не всегда дают достаточно точные значения энергии образования, так как метод ССП не дает точного решения уравнений Шрёдингера, поразительное различие этих энергий находится в соответствии с правилом октетов.

Химическая стабильность зависит не только от того, существуют ли минимумы на поверхности потенциальной энергии, но также и от того, можно ли попасть в эти точки, минуя большой потенциальный барьер. Так, рассчитанная энергия молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$  на 72 кДж·моль<sup>-1</sup> меньше, чем энергия изомерной ей молекулы  $\text{CH}_3\text{NC}$  [7]. Тем не менее молекула  $\text{CH}_3\text{NC}$  химически стабильна. Поэтому должен существовать большой барьер на поверхности потенциальной энергии ( $> kT$ ) между минимумами, соответствующими конфигурациям  $\text{CH}_3\text{NC}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Говорят, что кинетически молекула  $\text{CH}_3\text{NC}$  стабильна, но не стабильна термодинамически.

В методе МО химическую стабильность характеризуют также энергии наивысшей заполненной (НЗ) и наинизшей незаполненной (НН) молекулярных орбиталей, обычно называемые энергиями НЗМО и ННМО. Если энергия НЗМО высока, то с этой орбитали легко удаляется электрон, и молекула легко окисляется. Если энергия ННМО низка, то эта орбиталь охотно принимает электроны от других соединений, и молекула легко восстанавливается. В свободных радикалах высшая заполненная орбиталь занята лишь наполовину и поэтому представляет собой как НЗМО, так и ННМО. При этом обязательно выполняется один из указанных выше критериев неустойчивости.

Таблица 6.3

Энергии НЗМО и ННМО для некоторых простых молекул

	$\text{BH}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{CH}_4$
ННМО	$0,0570 E_{\text{H}}$	$0,2358 E_{\text{H}}$	$0,3048 E_{\text{H}}$
НЗМО	$-0,4939 E_{\text{H}}$	$-0,4125 E_{\text{H}}$	$-0,5147 E_{\text{H}}$

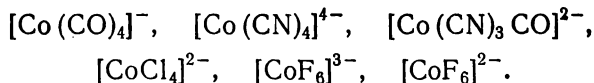
В целом, как свидетельствуют данные табл. 6.3, соединения, удовлетворяющие правилу октетов, имеют низкие энергии НЗМО и большие энергии ННМО. Молекула  $\text{BH}_3$  имеет очень низкую энергию ННМО. Именно по этой причине это соединение образует комплексы с донорами электронов, например  $\text{NH}_3$ , которые передают атому бора два электрона, необходимые для достройки его электронного октета.

Чтобы проверить, обладает ли атом структурой благородного газа, необходимо иметь правило, позволяющее отнести электроны в молекуле к определенным атомам. Удобнее всего это сделать, введя концепцию *формального* состояния окисления. Прилагательное *формальный* указывает, что это определение не всегда согласуется с тем, что можно было бы считать истинным состоянием окисления атома.

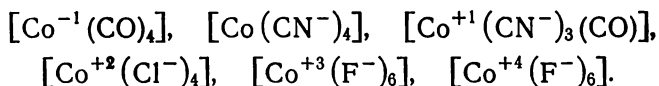
Состояние окисления свободного атома или иона есть число, равное суммарному заряду иона. Так, нейтральные атомы находятся в нулевом состоянии окисления, ион  $\text{M}^+$  имеет состояние окисления  $+1$ ,  $\text{M}^-$  имеет состояние окисления  $-1$  и т. д. Следует предостеречь, что в атомной спектроскопии, к примеру, символ  $\text{FeI}$  обозначает спектр нейтрального атома Fe,  $\text{FeII}$  — спектр иона  $\text{Fe}^+$  и т. д., так что возможна путаница между римскими числительными в спектроскопии и химическими обозначениями состояний окисления. Формальное состояние окисления атома

в молекуле находят по определенным правилам отнесения электронов в молекуле к отдельным атомам или группам.

Рассмотрим следующие известные комплексные ионы кобальта:



Чтобы определить формальное состояние окисления атома металла, необходимо приписать определенные заряды атомам или химическим группам лигандов (CO, CN, Cl, F). Это делают так, чтобы лиганды имели стабильную электронную структуру типа благородных газов. Соответственно атомам Cl и F приписывают единичный отрицательный заряд. Стабильной системе CO, для которой каждый входящий в нее атом уже обладает структурой благородного газа, приписывают нулевой заряд (см. разд. 6.6). Системе CN приписывают единичный отрицательный заряд, чтобы сделать ее изoeлектронной CO. На языке формальных зарядов структуру приведенных выше комплексных ионов можно представить в следующем виде:



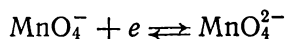
Из этого перечисления видно, что заряды на кобальте, соответствующие формальному состоянию окисления металла, изменяются от  $-1$  до  $+4$ .

К сожалению, указанный метод определения формального состояния окисления атома переходного металла в комплексе не лишен произвола. Так, в водородных комплексах водород можно рассматривать как  $\text{H}^{+}$ , так и  $\text{H}^{-}$  (для связей металл — водород H всегда считают  $\text{H}^{-}$ ). Еще большую трудность представляет часто встречающийся лиганд NO. Его можно рассматривать или как  $\text{NO}^{+}$  (со структурой изoeлектронной  $\text{N}_2$  или CO), или как  $\text{NO}^{-}$  (со структурой изoeлектронной  $\text{O}_2$ ). На практике встречаются оба определения. Очень широкая область изменения наблюдаемых инфракрасных частот валентных колебаний NO в комплексах ( $1100\text{—}1900\text{ см}^{-1}$ ) указывает на большое разнообразие типов связи для этого лиганда.

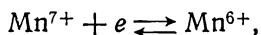
Низкие состояния окисления атома переходного металла стабилизируются присутствием нейтральных лигандов, особенно так называемых  $\pi$ -связывающих лигандов типа CO. Высокие состояния окисления стабилизируются атомами с большим сродством к электрону, такими, как F и O (последний имеет при этом формальную структуру  $\text{O}^{2-}$ ).

Изменения в состоянии окисления свободного атома или комплекса непосредственно оценивают путем измерения окислитель-

но-восстановительного потенциала. Например,  $E^\circ$  (относительно стандартного водородного электрода) для процесса



равен 0,6 эВ. Однако изменение формального состояния окисления атома или иона, например в процессе



нельзя непосредственно измерить, так как свободные атомные ионы могут и не существовать.

То, что формальные состояния окисления действительно формальны и не имеют отношения к истинным зарядам атомов, подтверждается как расчетами по методу МО, так и экспериментом. Расчеты показывают, что атомы переходных металлов в комплексах действительно почти нейтральны. Так, в  $\text{MnO}_4^-$  для полного заряда Mn расчет дает значение +1,3, а не +7, определяемое по формальному состоянию окисления.

Экспериментальный метод определения полных зарядов на атомах в молекуле дает РФ-спектроскопия (см. разд. 5.4). Обнаружено [8], что потенциалы ионизации внутренних оболочек в атомах молекул, образованных легкими элементами (например, углеродом), линейно коррелируют с рассчитанными полными зарядами на атомах. Для комплексов переходных металлов, как следует из рис. 6.13, корреляция между потенциалами ионизации и формальным состоянием окисления, вообще говоря, плохая. Разброс значений потенциалов ионизации для данного состояния окисления может превышать разность средних значений при переходе от одного состояния окисления к другому. Хотя сам процесс сопоставления с суммарными зарядами на атомах переходных металлов содержит определенную долю произвола, существует общее согласие в том, что формальное состояние окисления не является надежной мерой полного заряда атома.

Определив формальное состояние окисления, перейдем к вопросу о применимости правила восемнадцати электронов для описания комплексов переходных металлов. Наилучшие результаты это правило дает при рассмотрении карбонильных и нитрозильных комплексов. Известны следующие моноядерные карбонильные комплексы элементов первого ряда переходных металлов:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Как уже было отмечено выше, все металлы здесь следует рассматривать как находящиеся в нулевом состоянии окисления. При этом они будут обладать (ср. с табл. 4.1) шестью, восемью и десятью 4s- и 3d-электронами соответственно для атомов Cr, Fe и Ni.



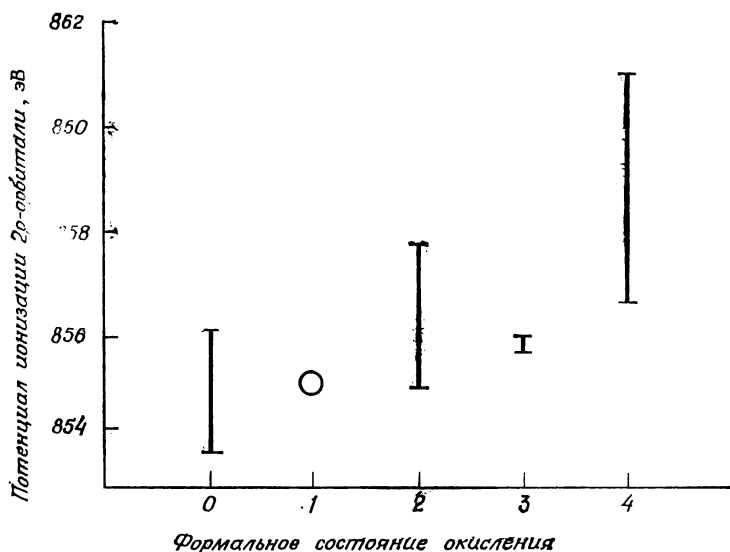


Рис. 6.13: Взаимосвязь между потенциалами ионизации 2p-электронов и формальным состоянием окисления для некоторых комплексов никеля.

Для  $\text{Ni}^+$  измерения были проведены только в одном случае. Данные из [10].

Несмотря на то что систему CO обычно не рассматривают в качестве сильного донора электронов (или так называемого основания Льюиса), она образует комплексы типа  $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ , в которых, чтобы удовлетворить правилу октетов для атома бора, CO следует считать донором двух электронов. Если в карбонилах переходных металлов отнести по два электрона от каждого лиганда CO к эффективной электронной конфигурации атома металла, то для всех приведенных выше молекул карбониллов эта конфигурация будет содержать по 18 электронов.

Другим подтверждением правила восемнадцати электронов служит отсутствие моноядерных карбонильных соединений у атомов Mn и Co, которые в нулевом состоянии окисления обладают нечетным числом валентных электронов. Эти элементы образуют биядерные карбонильные комплексы  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  и  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , в которых правило восемнадцати электронов для обоих атомов металла удовлетворяется за счет наличия двух-электронной связи металл — металл.

Моноядерные карбонильные комплексы Mn и Co можно получить, изменяя состояние окисления металла до +1 (как в  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$  и  $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ ) или до -1 (как в  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ ). В последнем соединении группу NO рассматривают как двухэлек-

тронный донор  $\text{NO}^+$ , или как трехэлектронный донор  $\text{NO}$ . Для полного заряда на группе  $\text{NO}$  расчеты дают значение  $+0,27$  [9].

Отмеченные выше достоинства правила восемнадцати электронов не должны скрывать его недостатки. Так, существует соединение  $\text{V}(\text{CO})_6$ , в котором атом металла окружен 17 электронами. Оно, однако, менее стабильно, чем упомянутые выше соединения, и легко принимает электроны с образованием  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ .

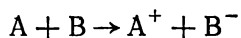
Существует много стабильных аминокомплексов, которые не удовлетворяют указанному правилу (например,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ). В хорошо известных плоских квадратных комплексах  $\text{Ni}$ , таких, как  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^-$ , атом металла окружают лишь 16 электронов.

Резюмируя, можно сказать, что правила, согласно которым наиболее устойчивы конфигурации типа благородных газов, введенные на раннем этапе развития теории валентности, успешно прошли проверку временем и согласуются с имеющимися расчетами по методу МО. Большой интерес представляет проведение расчетов по методу МО для молекул, не подчиняющихся этим правилам.

## 6.8. Ионная связь

Несмотря на то что в элементарной теории валентности ионную и ковалентную связи рассматривают исходя из совершенно различных предпосылок, Льюис уже в 1916 г. предположил, что понятие связи, образуемой парой электронов, включает ряд промежуточных типов, начиная с крайне полярной связи и кончая неполярной. Эта точка зрения принята и современной теорией валентности. Здесь следует лишь отметить, что степень полярности зависит также и от расстояния между двумя атомами.

Не существует нейтральных двухатомных молекул, для которых кривая потенциальной энергии в основном состоянии соответствовала бы диссоциации на ионы, а не на два нейтральных атома. Это следует из того, что энергия, необходимая для реализации процесса



при удалении  $\text{A}$  и  $\text{B}$  на бесконечное расстояние друг от друга, равна потенциалу ионизации  $\text{A}$  минус сродство к электрону  $\text{B}$ . Самый низкий потенциал ионизации имеет  $\text{Cs}$  (3,893 эВ), самое большое сродство к электрону у  $\text{Cl}$  (3,613 эВ). Таким образом,  $\text{Cs} + \text{Cl}$  при бесконечном расстоянии между атомами имеет на 0,280 эВ ( $27 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) более низкую энергию, чем  $\text{Cs}^+ + \text{Cl}^-$ .

При сближении ионов кулоновское притяжение между противоположно заряженными ионами компенсирует указанную раз-

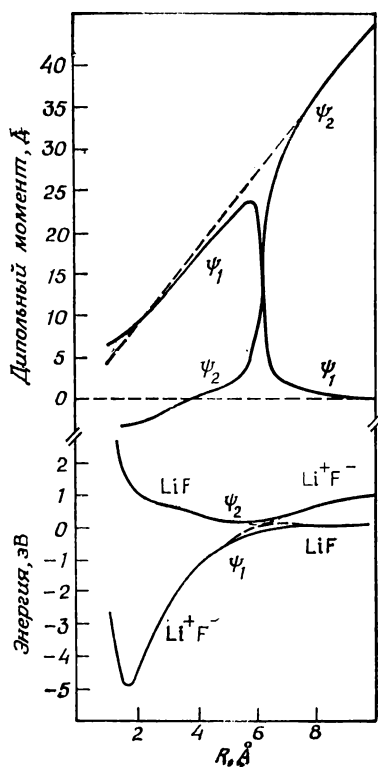
ность энергий. Энергия притяжения равна  $-1389 (R/\text{\AA})^{-1}$  кДж  $\times$  моль $^{-1}$ , так что на расстоянии 51  $\text{\AA}$  состояния  $\text{Cs}^+ + \text{Cl}^-$  и  $\text{Cs} + \text{Cl}$  будут иметь одну и ту же энергию. Для всех практических целей можно считать, что в основном состоянии молекула  $\text{CsCl}$  имеет ионную структуру при всех межатомных расстояниях. Однако если провести аналогичные расчеты для молекулы  $\text{LiF}$ , то получим

$$\frac{1389}{R (\text{\AA})} = I_{\text{Li}} - A_{\text{F}} = (5,390 - 3,448) \cdot 96,487 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

откуда  $R = 7,4 \text{ \AA}$ .

Следовательно, для больших, чем полученное значение, длин связи основному состоянию  $\text{LiF}$  будут соответствовать два нейтральных атома, а не ионы.

На рис. 6.14 приведены результаты неэмпирических расчетов двух низших по энергии кривых потенциальной энергии  $\text{LiF}$  [11]. В первом приближении эти две кривые можно классифицировать как ионную и ковалентную. Они пересекаются примерно



при 6  $\text{\AA}$  (пунктирные кривые на рис. 6.14). Наличие точки пересечения не полностью соответствует указанной выше оценке, поскольку волновые функции не являются точными. Обычные расчеты по методу ССП дают пересекающиеся кривые, часто называемые *adiaбатическими потенциалами* в отличие от адиабатических потенциалов, соответствующих гамильтониану Борна — Оппенгеймера (см. разд. 5.1). Расчеты, более точные, чем в приближении ССП, показывают, что потенциальные кривые в действительности не пересекаются, а ведут себя как показано на рис. 6.14 (сплошные линии). В таких расчетах волновую функцию записывают в виде суммы двух или большего числа волновых

Рис. 6.14. Результаты неэмпирических расчетов кривых потенциальной энергии и дипольных моментов для двух низших состояний  $\text{LiF}$ .

функций, найденных методом ССП, каждая из которых соответствует различному заполнению ССП-орбиталей (т. е. различным электронным конфигурациям). В рассматриваемом конкретном случае это ССП-конфигурация, описывающая ионное состояние  $\text{LiF}$ , и конфигурация, соответствующая ковалентному состоянию. Полная волновая функция будет их смесью, причем в области  $6 \text{ \AA}$  отношение коэффициентов примерно  $1 : 1$ .

Это смешивание (или *взаимодействие конфигураций*) ярко иллюстрируют рассчитанные значения дипольных моментов для двух состояний  $\text{LiF}$ . Так как ковалентное состояние неполярно, ему соответствует очень небольшой дипольный момент, обращаемый в нуль при больших межъядерных расстояниях. Ионное состояние имеет дипольный момент, пропорциональный  $eR$  при больших  $R$ ; это следует из уравнений (5.22) и (5.23), если подставить в них плотность вероятности ионного состояния в виде суммы двух сферически-симметричных атомных плотностей. В области пересечения дипольные моменты двух адиабатических состояний быстро изменяются при переходе между двумя крайними случаями, соответствующими ковалентным и ионным конфигурациям.

Здесь уместно отметить, что непересечение кривых потенциальной энергии двухатомных молекул для состояний одинаковой симметрии, иллюстрируемое рис. 6.14, является результатом общей теоремы, впервые высказанной Теллером. Доказательство этой теоремы будет приведено в разд. 12.2.

Выше было показано, что даже наиболее полярные молекулы диссоциируют в газовой фазе на нейтральные атомы. Однако известно что в полярных растворителях молекулы типа  $\text{LiF}$  самопроизвольно диссоциируют на ионы. Причина состоит в том, что ионы обладают гораздо большей энергией сольватации, чем нейтральные атомы и недиссоциированные молекулы. Эта энергия более чем достаточна для компенсации энергии диссоциации в газовой фазе, составляющей в рассматриваемом случае  $5 \text{ эВ}$ . Энергия сольватации по своей природе в основном обусловлена электростатическими силами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jørgensen W. J., Salem L., The Organic Chemists Book of Orbitals, Academic Press, New York, 1973.
2. Kolos W., Wolniewicz L., J. Chem. Phys., **49**, 404 (1968).
3. Herzberg G., J. Mol. Spectr., **33**, 147 (1970).
4. Brundle C. R., Chem. Phys. Letters, **7**, 317 (1970).
5. Krauss M., J. Chem. Phys., **28**, 1021 (1958).
6. Lathan W. A., Curtiss L. A., Hehre W. J., Lisle J. B., Pople J. A., Progr. Phys. Org. Chem., **11**, 175 (1974). Dill J. D., Schleyer P. V. R., Pople J. A., J. Am. Chem. Soc., **97**, 3402 (1975).

7. *Snyder L. C., Basch H.*, Molecular Wave Functions and Properties, Wiley-Interscience, New York, 1972.
8. *Siegbahn K.* et al., ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967.
9. *Barber M., Connor J. A., Guest M. F., Hall M. B., Hillier I. H., Meredith W. N. E.*, J. C. S. Faraday Discussions, **54**, 219 (1972).
10. *Tolman C. A., Riggs W. M., Linn W. J., King C. M., Wendt R. C.*, Inorg. Chem., **12**, 2770 (1973); *Pont L. O., Siedle A. R., Lazarus M. S., Jolly W. L.*, Inorg. Chem., **13**, 483 (1974).
11. *Kahn L. R., Hay P. J., Shavitt I.*, J. Chem. Phys., **61**, 3530 (1974).

# Симметрия и орбитали

### 7.1. Ограничения, налагаемые симметрией на молекулярные орбитали

Из рассмотрения, проведенного в двух предыдущих главах, становится очевидной та особенность теории валентности, что даже для довольно простой молекулы расчет молекулярных волновых функций является сложной задачей, для которой, по-видимому, возможно лишь приближенное решение. Если такова ситуация для простых молекул, то рассмотрение сложных молекул может показаться задачей совершенно невыполнимой. К счастью, положение не столь безнадежно. Один из благоприятных факторов — существование молекулярной симметрии. Чем симметричнее молекула, тем легче получить сведения о ее волновых функциях, не решая непосредственно уравнения Шрёдингера.

Несмотря на то что доля высокосимметричных молекул среди всех известных не столь велика, к ним относятся молекулы, представляющие некоторые наиболее важные классы химических соединений. Например, молекулы метана, этилена, ацетилена и бензола характеризуют многие аспекты физики и химии углеводородов, а октаэдрические и тетраэдрические комплексы типичны для химии переходных металлов.

Выше уже было показано, как можно использовать молекулярную симметрию в теории валентности. В разд. 5.3 впервые были введены символы  $g$  и  $u$ , которыми помечают орбитали, соответственно симметричные и антисимметричные по отношению к операции инверсии в центре симметрии гомоядерной двухатомной молекулы. Вновь эти символы появились в гл. 6 [уравнения (6.6) — (6.10)], где было установлено, что орбитали с индексом  $g$  удовлетворяют уравнению (6.7), а орбитали с индексом  $u$  — уравнению (6.8). Другими словами, относительные знаки коэффициентов, с которыми разные атомные орбитали входят в выражение для молекулярной орбитали, можно определить на основе соображений симметрии. Это верно не только для центра симметрии, но и для всех других элементов симметрии, которыми обладает молекула. Подробный анализ этого обобщения и составляет содержание данной главы.

Чтобы полностью реализовать те преимущества, которые дает учет симметрии при решении молекулярных проблем, необходимо привлечь раздел математики, известный как *теория групп*.

Подробно этот вопрос разбирается в книгах, написанных на более высоком уровне. В данном случае достаточно ознакомиться с более простыми разделами этой теории, а также с некоторыми принятыми в ней обозначениями.

Операции симметрии в молекулах можно рассматривать с двух точек зрения. Их можно определить *или* как операции, которые переводят молекулу в эквивалентное положение, так что после выполнения операции каждая точка молекулы совпадает с эквивалентной точкой (или сама с собой) молекулы в ее первоначальной ориентации, *или* как операции, которые оставляют неизменным гамильтониан молекулы. Первое определение легче понять с физической точки зрения, однако второе определение является более общим и подчеркивает тот важный факт, что симметрия зависит от конкретного вида гамильтониана. Так, если приближенный или модельный гамильтониан обладает более высокой симметрией, чем истинный гамильтониан, это может оказаться очень полезным при расчете приближенных волновых функций молекул, которые сами по себе не обладают высокой симметрией.

В качестве иллюстрации того, что дает учет свойств симметрии молекул, применим соображения, очень близкие к приведенным в гл. 6 для случая системы  $H_2^+$  [уравнения (6.6) —

(6.10)], но теперь к несколько более сложной молекуле воды. На рис. 7.1 показаны молекула воды и четыре точки (помеченные звездочками и цифрами), в которых электронная плотность должна быть одинаковой. Эти точки связаны операциями симметрии молекулы воды, число которых равно четырём. Три из них показаны на рис. 7.1. Вращение на угол  $\pi$  вокруг оси  $C_2$  меняет местами два ядра атомов водорода и оставляет на месте ядро атома кислорода. Таким образом, эта операция переводит молекулу в конфигурацию, не-

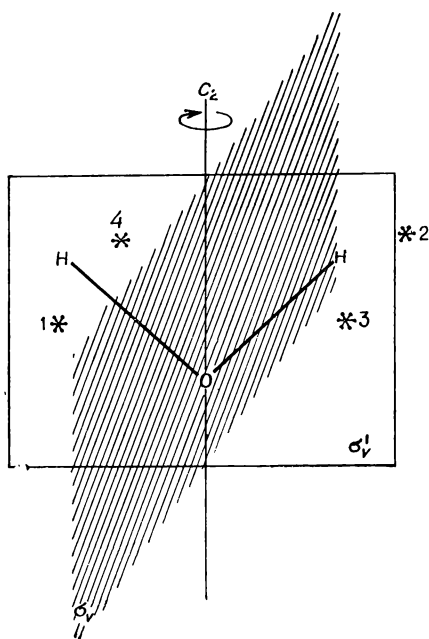


Рис. 7.1. Элементы симметрии для молекулы воды. Цифрами 1—4 помечены четыре точки, в которых электронная плотность одинакова.

отличимую от ее исходной конфигурации. Электронные плотности в точках 1 и 2 должны быть одинаковы (так же как и электронные плотности в точках 3 и 4), поскольку они также меняются местами при этой операции *двукратного*  $2\pi/\pi$ -поворота. Операции поворота обычно обозначают прописной буквой  $C$  с индексом, указывающим порядок поворота:  $C_n$  есть поворот на угол  $\vartheta$ , выражаемый в радианах, такой, что  $n = 2\pi/\vartheta$ .

Вторая операция симметрии, помеченная на рис. 7.1 символом  $\sigma_v$ , представляет собой отражение в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы и проходящей через ось симметрии второго порядка. Неважно, что это преобразование осуществить физически невозможно, его смысл состоит лишь в установлении взаимосвязи, которая должна существовать между точками внутри молекулы. Именно на рис. 7.1 электронная плотность в точке 1 должна быть та же, что и в точке 3. Аналогично должны быть равны электронные плотности в точках 2 и 4. Но из существования операции  $C_2$  уже известно, что точки 1 и 2, а также 3 и 4 имеют равные плотности. Отсюда следует, что электронные плотности в точках 1, 2, 3 и 4 все должны быть одинаковы. Операция отражения в плоскости обозначается символом  $\sigma$ . Если плоскость симметрии содержит ось вращения с наибольшим значением  $n$  (так называемая главная ось), то эту плоскость (и соответствующую операцию) обозначают  $\sigma_v$ , где символ  $v$  значит вертикальная. Плоскость симметрии действительно будет вертикальной, если молекулу расположить так, чтобы ее главная ось проходила вертикально.

До сих пор электронная плотность в точке 1 была непосредственно связана операциями симметрии с плотностями в точках 2 и 3. Непосредственная связь с плотностью в точке 4 определяется существованием второй вертикальной плоскости симметрии, проходящей через все три ядра, которую в отличие от первой обозначают символом  $\sigma'_v$ .

Ранее было сказано, что для молекулы воды существуют четыре операции симметрии, однако пока были упомянуты только три. Четвертая операция важна, хотя и тривиальна. Это тождественное преобразование, т. е. операция, оставляющая молекулу неподвижной. Ее обозначают буквой  $E$  (или иногда  $I$ ). На первый взгляд эта операция может показаться излишней. Необходимость ее введения обусловлена тем, что на основе теории групп можно построить алгебру операций симметрии молекулы воды. Чтобы выразить тот факт, что последовательное выполнение двух операций поворота вокруг оси  $C_2$  оставляет молекулу в исходном положении, нужна тождественная операция. Алгебраически это можно представить в виде

$$C_2 \cdot C_2 = E.$$



Обращаясь к описанию электронной плотности в молекуле воды в терминах молекулярных орбиталей, заметим, что полная плотность есть сумма вкладов от каждой заполненной молекулярной орбитали [см. уравнение (5.21)]. Поэтому можно ожидать, что установленные выше соотношения симметрии между электронными плотностями в разных пространственных точках должны быть также применимы и к электронной плотности, вносимой отдельной молекулярной орбиталью. Следовательно, каждая молекулярная орбиталь молекулы воды должна удовлетворять условию

$$\psi^2(1) = \psi^2(2) = \psi^2(3) = \psi^2(4), \quad (7.1)$$

где  $\psi^2(1)$  — электронная плотность в точке 1 для данной молекулярной орбитали.

Равенства (7.1) означают, что волновые функции удовлетворяют соотношениям

$$\psi(1) = \pm \psi(2) = \pm \psi(3) = \pm \psi(4). \quad (7.2)$$

В равенстве (7.2) имеется  $2 \times 2 \times 2 = 8$  разных комбинаций знаков, однако не все они допустимы. Причина этого заключается в том, что, хотя точки 1, 2, 3 и 4 совершенно произвольны, они связаны между собой четырьмя операциями симметрии. Таким образом, если имеется волновая функция, для которой

$$\psi(1) = +\psi(2), \quad (7.3)$$

то, поскольку это справедливо для произвольной точки 1, это должно быть справедливо и для всех пар точек, связанных операцией  $C_2$ . Однако точки 3 и 4 также связаны операцией симметрии. Поэтому из справедливости равенства (7.3) следует также, что

$$\psi(3) = +\psi(4). \quad (7.4)$$

Таким образом, из набора (7.2) допустимы комбинации

$$\psi(1) = +\psi(2) = +\psi(3) = +\psi(4) \quad (7.5)$$

или

$$\psi(1) = +\psi(2) = -\psi(3) = -\psi(4), \quad (7.6)$$

каждая из которых согласуется с (7.3) и (7.4), а комбинация

$$\psi(1) = +\psi(2) = +\psi(3) = -\psi(4), \quad (7.7)$$

не согласующаяся с (7.3) и (7.4), запрещена. Аналогично если имеем случай

$$\psi(1) = -\psi(2), \quad (7.8)$$

то должно быть также

$$\psi(3) = -\psi(4). \quad (7.9)$$

Комбинации, удовлетворяющие этим двум условиям, имеют вид

$$\psi(1) = -\psi(2) = +\psi(3) = -\psi(4) \quad (7.10)$$

или

$$\psi(1) = -\psi(2) = -\psi(3) = +\psi(4). \quad (7.11)$$

Только четыре комбинации (7.5), (7.6), (7.10) и (7.11) из восьми, указанных в (7.2), удовлетворяют условиям симметрии, примененным к произвольным пространственным точкам. Более компактным образом эти соотношения формулируются на языке действия операций симметрии на волновые функции, а не на точки в пространстве. Так, если все четыре операции симметрии оставляют волновую функцию неизменной, что можно представить математически в виде

$$\begin{aligned} E\psi &= +1\psi, \\ C_2\psi &= +1\psi, \\ \sigma_v\psi &= +1\psi, \\ \sigma'_v\psi &= +1\psi, \end{aligned} \quad (7.12)$$

то такая волновая функция удовлетворяет условию (7.5) для произвольной точки 1. В правой части равенства (7.12) был специально введен множитель  $+1$ , чтобы подчеркнуть, что волновые функции, обладающие этим свойством, можно характеризовать набором четырех чисел (1, 1, 1, 1). Аналогично, если имеется волновая функция, которая остается неизменной при операциях  $E$  или  $C_2$ , но которая изменяет знак при действии операций  $\sigma_v$  и  $\sigma'_v$ , эти свойства можно выразить соотношениями

$$\begin{aligned} E\psi &= +1\psi, \\ C_2\psi &= +1\psi, \\ \sigma_v\psi &= -1\psi, \\ \sigma'_v\psi &= -1\psi. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Таблица 7.1

Таблица характеров, описывающая симметрию физически допустимых волновых функций молекулы воды

$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
1	1	1	1
1	1	-1	-1
1	-1	1	-1
1	-1	-1	1

Такая функция характеризуется набором чисел (1, 1, -1, -1). Волновая функция этого типа будет удовлетворять соотношению (7.6) для произвольной точки 1.

По аналогичным соображениям можно характеризовать два других типа волновых функций наборами (1, -1, 1, -1) и (1, -1, -1, 1), которые обобщают формулы (7.10) и (7.11) соответственно. В табл. 7.1 приведены четыре набора чисел, характеризующих симметрию физически допустимых волновых функций

для любой молекулы, имеющей те же элементы симметрии, что и молекула воды. Числа 1 или  $-1$  носят названия *характеров*, соответствующих каждому типу волновых функций. Как будет видно далее, каждому набору характеров приписывают, согласно стандартным правилам, определенный индекс. Прежде чем перейти к более детальному описанию таких таблиц характеров и, в частности, прежде чем объяснить, как ими можно пользоваться для упрощения задач теории валентности, опишем операции симметрии для молекул, обладающих другими элементами симметрии.

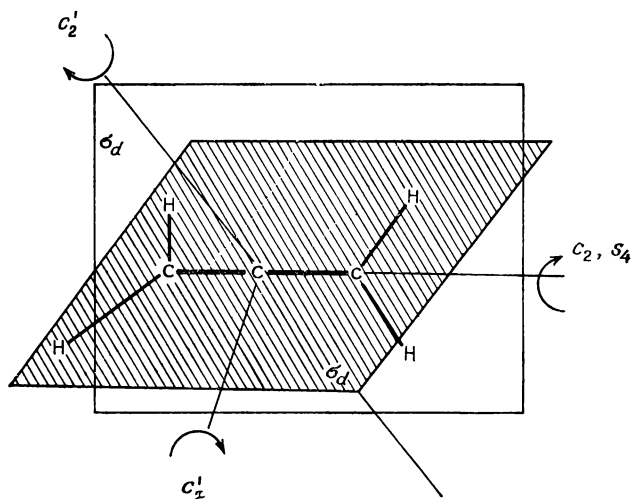
## 7.2. Операции симметрии, точечные группы и таблицы характеров

В предыдущем разделе были введены три типа операций симметрии для молекулы воды:  $E$ ,  $C$  и  $\sigma$ . Еще раньше была описана четвертая операция — инверсия, обозначаемая символом  $i$ . Существует еще одна операция, так называемое *зеркально-поворотное преобразование* \*. Такие операции обозначают символом  $S_n$ . Они состоят из двух частей: во-первых, вращения на угол  $2\pi/n$  и, во-вторых, отражения в плоскости, перпендикулярной оси, вокруг которой был осуществлен поворот. Примером зеркально-поворотной оси служит ось  $S_4$  в молекуле аллена. Ход проводимых операций наглядно иллюстрирует рис. 7.2. Сначала осуществляют операцию вращения на угол  $2\pi/4$  (отсюда индекс 4) вокруг оси, проходящей через атомы углерода, а затем операцию отражения в плоскости, перпендикулярной этой оси и проходящей через центральный атом углерода. Иногда вращение  $C_n$  и отражение сами по себе независимо являются операциями симметрии молекулы. В других случаях это не так, как, например, для двух компонент операции  $S_4$  в молекуле аллена.

Чтобы закончить обзор операций симметрии, нужно перечислить различные индексы, которые добавляют к символу  $\sigma$ , обозначающему операции отражения в плоскости. Эти индексы определяются взаимозависимостью между плоскостью отражения и осями поворотов в молекуле. Как было отмечено, в тех случаях, когда плоскость отражения содержит вертикальную ось симметрии наивысшего порядка, применяют индекс  $v$  и обозначение  $\sigma_v$ . Если плоскость отражения перпендикулярна оси наивысшего порядка, т. е. она относительно нее горизонтальна, применяют индекс  $h$  и обозначение  $\sigma_h$ . Наконец, когда плоскость отражения содержит главную ось вращения (т. е. принадлежит к  $\sigma_v$ -типу), но, кроме того, делит пополам угол между двумя

---

\* Применяется также термин *операция несобственного вращения*. — Прим. перев.

Рис. 7.2. Элементы симметрии для аллена (группа  $D_{2d}$ ).

осями симметрии второго порядка, перпендикулярными главной оси, применяют индекс  $d$  и обозначение  $\sigma_d$ . Этот индекс означает «диэдрическая» в соответствии с альтернативным названием оси симметрии второго порядка.

Набор всех операций симметрии для молекулы (или любого другого тела конечных размеров) называют *группой симметрии*, или *точечной группой*. Число операций в группе называют *порядком группы*. Группы должны удовлетворять определенным условиям. Первое условие состоит в том, что результат последовательного выполнения двух операций группы всегда должен быть эквивалентен результату действия какого-либо другого элемента группы. Так, в случае молекулы воды действие операции  $\sigma_v$  эквивалентно выполнению  $C_2$  и затем  $\sigma_v$ . Это условие дает метод проверки (иногда довольно трудоемкий) того, что данный набор операций действительно образует группу. Если получить все возможные произведения операций и среди них найдется какая-либо операция, не эквивалентная ни одной среди уже имеющихся, список операций следует дополнить этой операцией.

Результат последовательного применения операций группы можно представить в виде уравнения типа

$$BA = C. \quad (7.14)$$

Это значит, что результат применения сначала операции  $A$ , а затем  $B$  эквивалентен применению единственной операции  $C$ .

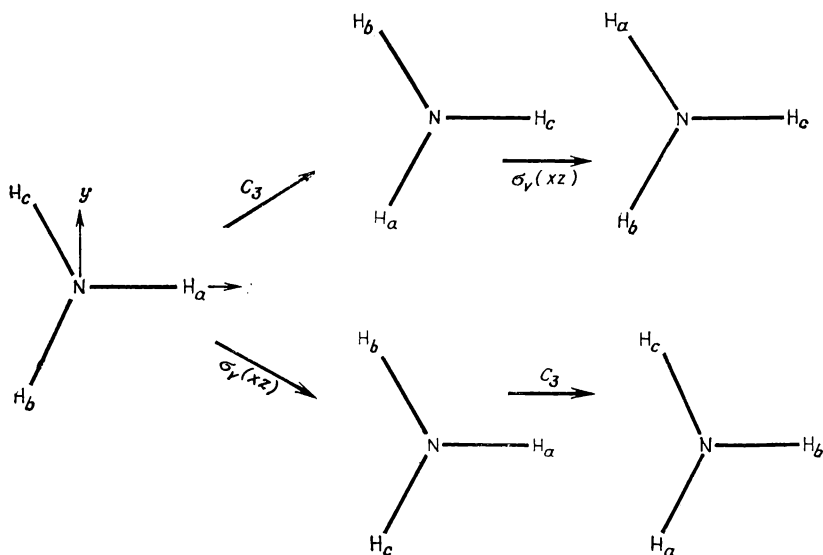


Рис. 7.3. Показано, что операции  $C_3$  (вращение вокруг оси  $z$  по часовой стрелке на угол  $2\pi/3$ ) и  $\sigma_v$  (отражение в вертикальной плоскости  $xz$ ) не коммутируют.

Важно помнить о порядке выполнения операций. Результат выполнения сначала  $B$ , а затем  $A$  может совпадать, но может и не совпадать с  $C$ . В случаях, когда

$$AB = BA, \quad (7.15)$$

говорят, что операции *коммутируют*, а когда

$$AB \neq BA \quad (7.16)$$

— операции *не коммутируют*. Группы, содержащие некоммутирующие операции, обладают важными свойствами, отличающими их от групп, для которых все операции коммутируют.

Рис. 7.3 иллюстрирует тот факт, что для молекулы аммиака вращение вокруг главной оси на угол  $2\pi/3$  и отражение в одной из вертикальных плоскостей симметрии не коммутируют.

Второе условие, которому должна удовлетворять группа, состоит в том, что элемент, обратный любому из элементов группы, сам должен быть элементом группы. Последовательное применение элемента  $A$  и обратного ему элемента, который можно обозначить как  $A^{-1}$ , должно оставлять систему неизменной. Математически это можно представить в виде

$$A^{-1}A = E. \quad (7.17)$$

Из равенства (7.17) видно, что так как  $A^{-1}$  — элемент группы, то каждая группа должна содержать тождественную операцию  $E$ . Группы симметрии молекул называют точечными группами, потому что все элементы симметрии, которыми может обладать молекула, т. е. центр симметрии, оси симметрии, зеркально-поворотные оси или плоскости симметрии, имеют по крайней мере одну общую точку пересечения. Важный класс групп, которые не обладают этим свойством, составляют группы, описывающие симметрию кристаллов. Их называют *пространственными группами*. Они будут кратко рассмотрены в гл. 10.

Еще три замечания относительно операций симметрии:

1) Как для различия двух операций отражения в случае молекулы воды одну из них помечали штрихом ( $\sigma_v$  и  $\sigma'_v$ ), так и в общем случае принято отличать операции симметрии одного и того же типа, но относящиеся к неэквивалентным элементам симметрии, помечая их штрихами. Иногда же пользуются буквенными символами, указывающими связь между элементом симметрии и осями декартовой системы координат в молекуле. Так,  $C_2(x)$  означает поворот на угол  $2\pi/2$  вокруг оси  $x$ ,  $\sigma_v(xz)$  означает отражение в плоскости  $xz$ .

2) Молекула может иметь несколько однотипных операций симметрии. Например, из рис. 7.3 видно, что в молекуле аммиака имеются три плоскости симметрии типа  $\sigma_v$ . Различающие их индексы могут носить совершенно произвольный характер. Говорят, что такие операции симметрии относятся к одному и тому же *классу*. В таблице характеров их всегда объединяют, поскольку характеры операций, входящих в один класс, всегда одинаковы. Так, таблица характеров для группы симметрии молекулы аммиака имеет столбец, обозначенный  $3\sigma_v$ , где приведено значение характера для каждой операции  $\sigma_v$ .

Дадим более строгое определение класса. Два элемента  $A$  и  $B$  принадлежат одному классу, если найдется элемент группы  $X$ , такой, что

$$X \cdot A \cdot X^{-1} = B. \quad (7.18)$$

Чтобы определить, какие элементы находятся в одном классе с  $A$ , необходимо, очевидно, просто последовательно подставить вместо  $X$  каждый элемент группы.

3) Определенные наборы элементов группы, составляющие лишь часть ее, сами могут удовлетворять сформулированным выше правилам, определяющим группу. Такие наборы элементов называют *подгруппами*. Так, элементы  $E$  и  $C_2$ , приведенные в табл. 7.1, сами образуют подгруппу группы ( $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$ ). Однако набор  $E, C_2, \sigma_v$  не образует подгруппу, так как выше уже было показано, что  $\sigma_v C_2 = \sigma'_v$  и, следовательно, этот набор не удовлетворяет одному из указанных правил. Важность понятия

подгруппы заключается в том, что может оказаться достаточным классифицировать волновые функции по их поведению при операциях, входящих в подгруппу, а не по их поведению при операциях полной группы.

Для групп операций симметрии существуют стандартные обозначения, обычно связанные с обозначениями элементов группы. Например, группу симметрии молекулы воды, содержащую элементы  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ , обозначают  $C_{2v}$ . Группу симметрии молекулы аммиака, содержащую элементы  $E, 2C_3, 3\sigma_v$  (элементы одного класса сгруппированы вместе), называют группой  $C_{3v}$ .

Обозначение группы обычно содержит указание на порядок главной оси симметрии. Иллюстрацией этого являются два приведенных выше примера. Общие правила обозначения групп симметрии следующие:

1) Если молекула содержит ось симметрии  $C_n$  и не имеет других элементов симметрии, то она принадлежит к группе симметрии  $C_n^*$ .

2) Если в дополнение к оси симметрии  $C_n$  молекула имеет  $n$  плоскостей симметрии  $\sigma_v$ , она принадлежит к группе  $C_{nv}$ .

3) Если в дополнение к оси симметрии  $C_n$  молекула имеет плоскость симметрии  $\sigma_h$ , она принадлежит к группе  $C_{nh}$ .

4) Если в дополнение к оси симметрии  $C_n$  имеется  $n$  осей симметрии  $C_2$ , перпендикулярных оси  $C_n$ , молекула принадлежит группе  $D_n$ .

5) Если в дополнение к оси симметрии  $C_n$  и  $n$  осям  $C_2$  перпендикулярным ей, молекула имеет плоскость симметрии  $\sigma_h$ , она принадлежит к группе  $D_{nh}$ .

6) Если в дополнение к оси симметрии  $C_n$  и  $n$  осям, перпендикулярным ей, молекула имеет  $n$  плоскостей симметрии, делящих пополам углы между осями симметрии второго порядка (эти плоскости принадлежат к  $\sigma_d$ -типу), но не имеет плоскости  $\sigma_h$ -типа, она принадлежит к группе  $D_{nd}$ .

7) Если молекула имеет ось симметрии  $C_n$ , являющуюся элементом операции  $S_{2n}$ , и не имеет других элементов симметрии, кроме возможно  $i$  (что эквивалентно наличию  $S_2$ ), она принадлежит группе  $S_{2n}$ .

8) Линейные молекулы могут иметь или не иметь плоскость симметрии, перпендикулярную оси  $C_\infty$ . Если они имеют такую

---

\* Источником недоразумений в теории групп симметрии является то, что одни и те же символы могут иметь разный смысл. Так, символ  $C_2$  может обозначать ось второго порядка (элемент), двукратное вращение (операция) или группу, содержащую элементы  $E$  и  $C_2$ . Далее будет видно, что символ  $E$  может означать как тождественную операцию, так и двукратно вырожденный тип симметрии. Эти символы установлены международным соглашением и, возможно, в некоторых отношениях не идеальны.

плоскость, они принадлежат группе  $D_{\infty h}$ , если нет — они принадлежат группе  $C_{\infty v}$ .

9) Некоторые молекулы не имеют оси симметрии, но обладают плоскостью симметрии; они относятся к группе  $C_s$ .

10) Молекулы, не имеющие ни оси, ни плоскости симметрии, но имеющие центр симметрии, относятся к группе  $C_i$ .

11) Для некоторых групп с высокой симметрией применяют обозначения, хотя и совершенно очевидные по смыслу, но не следующие каким-либо строгим правилам.

Для иллюстрации приведенных правил в табл. 7.2 перечислены некоторые молекулы и соответствующие им точечные группы. Детальные сведения об операциях, входящих в наиболее важные точечные группы, даны в табл. 7.3.

Таблица 7.2

Примеры молекул, принадлежащих к наиболее важным точечным группам

Молекула	Точечная группа
$H_2CO$	$C_{2v}$
$PF_3$	$C_{3v}$
<i>транс</i> - $C_2H_2Cl_2$	$C_{2h}$
$C_6H_6$ (бензол)	$D_{6h}$
Затененная $C_2H_6$	$D_{3h}$
Шахматная $C_2H_6$	$D_{3d}$
$HOCl$	$C_s$
$HCl$	$C_{\infty v}$
$C_2H_2$	$D_{\infty h}$
$CH_4$	$T_d$
$SF_6$	$O_h$

Таблица 7.3

Операции, входящие в состав наиболее важных точечных групп

Группа	Операции
$D_{2h}$	$E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma(xy), \sigma(xz), \sigma(yz)$
$D_{6h}$	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C'_2, 3C''_2, i, 2S_6, 2S_3, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$
$D_{2d}$	$E, 2S_4, C_2, 2C'_2, 2\sigma_d$
$T_d$	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$
$O_h$	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$

После того как определена группа симметрии молекулы, можно воспользоваться методами теории групп для упрощения задач, возникающих в теории валентности или молекулярной спектроскопии. Необходимая для этого информация содержится в таблицах характеров. Таблицы характеров имеют стандартный вид, а обозначения установлены международным соглашением.

В табл. 7.4 приведены характеры группы  $C_{2v}$ , которая уже была кратко рассмотрена ранее. Таблица делится на четыре



Таблица 7.4

Таблица характеров для группы  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z, xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y, xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x, yz$

части. В шапке таблицы приведены обозначения групп и операций симметрии. Тожественная операция всегда приводится первой, вращение вокруг главной оси (если оно имеется) — вторым. Характеры образуют массив чисел, расположенных в колонки под обозначениями соответствующих операций симметрии. Каждая строка чисел определяет поведение определенного типа функций. Будем называть это типом симметрии\*. Он обозначен соответствующим символом в левой колонке. Так, можно пользоваться формулировкой: волновая функция молекулы воды, обладающая симметрией типа  $B_1$  (или просто  $B_1$ -состояние). Смысл символов в правой колонке будет пояснен позднее.

Таблица 7.5

Таблица характеров для группы  $C_{3v}$ 

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$z, x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y), (x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

В табл. 7.5 приведены характеры группы  $C_{3v}$ , т. е. группы симметрии молекул типа аммиака. Эта таблица имеет более сложный вид, чем для  $C_{2v}$ , в том смысле, что содержит характеры, отличные от 1 или -1. Это относится и ко всем группам, содержащим операции  $C_n$  или  $S_n$  для  $n \geq 3$  (характерно, что все эти группы содержат некоммутирующие элементы). Поскольку упомянутая особенность тесно связана с вырождением

\* Более строго каждый набор характеров называют *неприводимым представлением группы*. В данной книге не будет обсуждаться теория представлений, хотя о неприводимых представлениях будет упомянуто позднее в этой же главе.

волновых функций соответствующих молекул, необходимо остановиться на этом вопросе подробнее. Напомним, что вырожденными называют две или более волновых функций, имеющих одну и ту же энергию. Чтобы понять причину возникновения такого вырождения, рассмотрим следующую задачу.

Предположим, что в молекуле аммиака увеличиваются длины всех трех НН-связей до очень больших одинаковых значений при сохранении углов между связями такими, какими они были в нормальной молекуле. Тогда растянутая молекула будет сохранять свою  $C_{3v}$ -симметрию. По мере растяжения связей молекулярные орбитали аммиака должны в соответствии с соображениями, приведенными в разд. 6.1, перейти в атомные орбитали составляющих атомов, причем три из них должны быть  $2p$ -орбиталями атома азота. Выберем декартовы координаты таким образом, чтобы ось  $z$  была направлена по оси  $C_3$ . Выбор осей  $x$  и  $y$  неоднозначен. Направим ось  $x$  произвольно вдоль одной из связей N—H, как это показано на рис. 7.3. Теперь можно рассмотреть результат действия операций симметрии группы  $C_{3v}$  на три  $2p$ -орбитали. Легко заметить, что  $2p_z$ -орбиталь остается неизменной при всех операциях группы, так что ее характеры должны быть равны 1, 1, 1. Ясно, что эта волновая функция имеет симметрию  $A_1$ -типа.

Случай  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей намного сложнее. Так, вращение  $2p_x$ -орбитали на угол  $2\pi/3$  переводит ее в линейную комбинацию

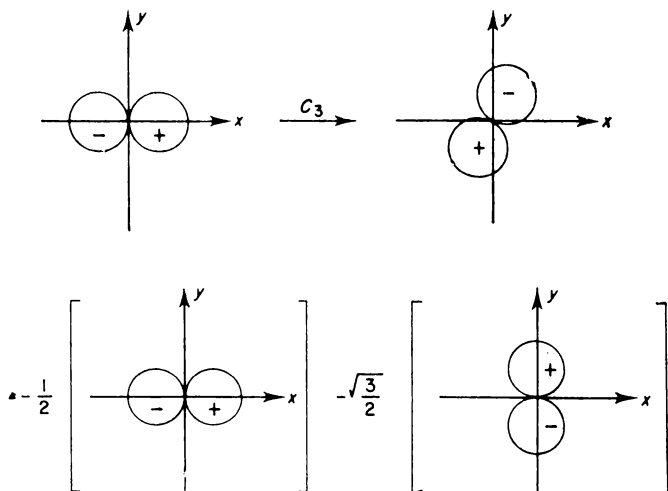


Рис. 7.4. Результат действия операции поворота  $C_3$  (по часовой стрелке) на  $p_x$ -орбиталь.

Внизу показано разложение орбитали на две компоненты вдоль первоначальных направлений  $x$  и  $y$ .

первоначальных  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталей, как это показано на рис. 7.4. Результат вращения можно представить математически в виде

$$C_3 2p_x = -\frac{1}{2} 2p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} 2p_y, \quad (7.19)$$

где коэффициенты определены по правилам разложения вектора на составляющие. Аналогично результат действия  $C_3$  на  $2p_y$  выражается в виде

$$C_3 2p_y = \frac{\sqrt{3}}{2} 2p_x - \frac{1}{2} 2p_y. \quad (7.20)$$

Ясно, что результат действия  $C_3$  на  $2p_x$  не сводится к умножению на  $\pm 1$  и соответственно характеры волновых функций  $2p_x$  не равны  $\pm 1$ .

При действии операций симметрии на функции  $2p_x$  или  $2p_y$  получаются новые функции, представляющие собой линейные комбинации первоначально взятых функций. Описать действие этих операций можно, только рассматривая функции  $2p_x$  и  $2p_y$  совместно. Ранее уже было отмечено, что неважно, как выбирать оси  $x$  и  $y$ , и что волновые функции для одного выбора осей связаны с волновыми функциями для другого выбора осей линейным преобразованием типа (7.19). Такое положение имеет смысл лишь в том случае, если при  $C_{3v}$ -симметрии  $2p_y$ - и  $2p_x$ -орбитали вырождены.

В гл. 3 подразумевалось, хотя и не было сказано явно, что имеется определенная свобода в задании волновых функций вырожденных состояний. Были описаны два вида волновых функций атомных орбиталей (за исключением  $s$ -орбиталей): действительная [см., например, уравнения (3.13)—(3.15)] и комплексная [см., например, уравнение (3.26)]. Эти две формы связаны преобразованием (3.25). Такую ситуацию можно пояснить следующим образом. Предположим, имеются два решения уравнения Шрёдингера (2.27)

$$\mathcal{H}\Psi_a = E_a\Psi_a \quad (7.21)$$

и

$$\mathcal{H}\Psi_b = E_b\Psi_b. \quad (7.22)$$

Если (7.21) умножить на постоянную  $k$ , а (7.22) — на постоянную  $l$  и сложить получающиеся выражения, получим уравнение

$$\mathcal{H}(k\Psi_a + l\Psi_b) = kE_a\Psi_a + lE_b\Psi_b. \quad (7.23)$$

Выясним теперь, является ли выражение  $k\Psi_a + l\Psi_b$  решением уравнения Шрёдингера. Это будет так лишь в случае, если

$$\mathcal{H}(k\Psi_a + l\Psi_b) = E(k\Psi_a + l\Psi_b), \quad (7.24)$$

где  $E$  — постоянная. Правые части уравнений (7.23) и (7.24) совпадают, только если

$$E = E_a \quad \text{и} \quad E = E_b, \quad (7.25)$$

откуда следует  $E_a = E_b$ . Таким образом, если  $E_a \neq E_b$ , то *нельзя* получить новые решения уравнения Шрёдингера, беря линейные комбинации  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$ . Однако, если  $E_a = E_b$ , то *любая* комбинация  $\Psi_a$  и  $\Psi_b$  будет решением.

Применим эти соображения к случаю  $p$ -орбиталей атома азота. Если  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбитали вырождены, то любая их линейная комбинация также будет решением уравнения Шрёдингера, и результат действия операций группы  $C_{3v}$  на пару вырожденных состояний можно поэтому свести к умножению на определенный постоянный множитель. Другими словами, можно получить значение характера, описывающего действие операций симметрии на пару вырожденных состояний.

Математическое описание действия операций группы на вырожденные функции можно дать лишь на основе аппарата матричной алгебры. Для читателей, знакомых с ним, заметим, что выражения (7.19) и (7.20) можно объединить в одно матричное

$$C_3 \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix} = \begin{Bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix}, \quad (7.26)$$

а сумма диагональных элементов (след)  $2 \times 2$  матрицы в правой части равенства равна  $-1$ , что совпадает с характером для  $E$ -типа симметрии, приведенным в табл. 7.5.

Очевидно, тождественная операция должна оставлять все компоненты набора вырожденных функций неизменными. Поэтому для тождественной операции можно написать уравнение, аналогичное (7.26), в виде

$$E \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2p_x \\ 2p_y \end{pmatrix}, \quad (7.27)$$

причем след матрицы равен 2. Отсюда видно, что кратность вырождения типов симметрии равна характеру тождественного преобразования. Для обозначения двукратно вырожденных типов группы симметрии всегда применяют символ  $E$  (иногда с верхним или нижним индексами). Трехкратно вырожденные типы, возникающие в группах  $O_h$ ,  $T_d$  и  $I_h$ , обозначают символом  $T$ . Для последней группы (весьма редко встречающейся) существуют также четырех- и пятикратно вырожденные типы. Для невырожденных типов применяют обозначения  $A$  и  $B$ . В группах  $C_{\infty v}$  и  $D_{\infty h}$  типы симметрии идентифицируют символами

углового момента  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$  и т. д. Эти обозначения в виде строчных букв  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  уже были применены в гл. 6.

Правая часть каждой таблицы характеров содержит дополнительную информацию, полезную при решении связанных с симметрией задач. Это перечень функций, имеющих симметрию данного неприводимого представления. Так, если в строке для данного типа симметрии указан символ  $z$ , это значит, что к этому типу симметрии относится все, что преобразуется при операциях симметрии так же, как и молекулярная ось  $z$ . Например, таковы перенос молекулы вдоль оси  $z$  (иногда обозначаемый  $T_z$ ) и  $p_z$ -орбиталь атома, расположенного на оси  $z$ . В качестве оси  $z$  принято выбирать главную ось молекулы. Атомная  $d$ -орбиталь, например  $3d_{xy}$ , расположенная на главной оси симметрии, принадлежит к типу симметрии, помеченному в таблице характеров символом  $xy$ . В таблице отдельно указано вращение молекулы как целого вокруг координатных осей (обычно обозначаемое  $R_x$ ,  $R_y$  или  $R_z$ ). Эти сведения часто бывают полезны при анализе спектроскопических данных.

### 7.3. Прямые произведения

В разд. 6.3 было показано, что при определении молекулярных орбиталей в ЛКАО-приближении возникает задача расчета разных интегралов, таких, как интеграл перекрывания (6.48)

$$S_{mn} = \int \phi_m \phi_n dv \quad (7.28)$$

и гамильтониановский интеграл

$$H_{mn} = \int \phi_m \mathcal{H} \phi_n dv. \quad (7.29)$$

Можно значительно упростить их расчет, если на основе соображений симметрии выбрать базисные функции  $\phi_i$  в ЛКАО-разложении таким образом, что многие из этих интегралов обратятся в нуль. Такой подход уже был применен при определении молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул.

Предположим, что известно, как преобразуются порознь функции  $\phi_m$  и  $\phi_n$ ; теперь определим, как преобразуется их произведение  $\phi_m \phi_n$ . Расчет интегралов от произведения будет рассмотрен позднее.

Возьмем конкретный пример. Рассмотрим точечную группу  $C_{2v}$  и случай, когда  $\phi_m$  принадлежит  $B_1$ -типу симметрии, а  $\phi_n$  —  $B_2$ -типу. Поведение этих функций при действии операций точечной группы  $C_{2v}$  можно определить по характеристам, приведенным в табл. 7.2. Результаты действия операций приведены в табл. 7.6.

Таблица 7.6

Поведение функций  $\phi_m(B_1)$ ,  $\phi_n(B_2)$  и их произведения при действии операций группы  $C_{2v}$ .  
Для каждой операции приведен результат ее действия на каждую из функций и их произведение

Функция	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$\phi_m$ :	$\phi_m$	$-\phi_m$	$\phi_m$	$-\phi_m$
$\phi_n$	$\phi_n$	$-\phi_n$	$-\phi_n$	$\phi_n$
$\phi_m\phi_n$ :	$\phi_m\phi_n$	$\phi_m\phi_n$	$-\phi_m\phi_n$	$-\phi_m\phi_n$

Из последней строки табл. 7.6 видно, что произведение преобразуется как функция, имеющая характеры  $(1, 1, -1, -1)$ , что соответствует  $A_2$ -типу симметрии группы  $C_{2v}$ . Этот результат никак не зависит от конкретного вида функций  $\phi_m$  и  $\phi_n$ , а лишь от их свойств симметрии. Поэтому он должен остаться в силе для произведения любых двух функций, преобразующихся по  $B_1$ - и  $B_2$ -типам.

Очевидно, характеры произведения функций получаются перемножением характеров отдельных функций. Такое произведение называют *прямым произведением* двух типов симметрии (и в этом случае записывают как  $B_1 \times B_2$ ). Произведение двух типов симметрии всегда является типом симметрии, или для некоторых произведений, включающих вырожденные типы, суммой типов симметрии группы.

Так, образуя прямые произведения типов симметрии группы  $C_{2v}$ , получим набор прямых произведений, приведенный в табл. 7.7.

Чтобы показать, как можно получить прямое произведение двух вырожденных типов симметрии, рассмотрим прямое произведение  $E \times E$  для группы  $C_{3v}$  (см. табл. 7.5). Применяя указанные выше правила, получим

$$E \times E: \begin{matrix} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 4 & 1 & 0 \end{matrix} \quad (7.30)$$

Ясно, что эти числа не есть характеры какого-либо одного типа группы  $C_{3v}$ . Говорят, что это характеры *приводимого представления*. Процесс приведения заключается в определении суммы характеров типов симметрии (неприводимых представлений),

Таблица 7.7  
Прямые произведения для группы  $C_{2v}$ 

$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$
$B_1$	$B_1$	$B_2$	$A_1$	$A_2$
$B_2$	$B_2$	$B_1$	$A_2$	$A_1$

которые складываются с образованием характеров приводимого представления. То, что это возможно в рассматриваемом случае, следует из табл. 7.8.

Формально записывают

$$E \times E = A_1 + A_2 + E. \quad (7.31)$$

Можно также показать, что это разложение единственное: любое приводимое представление единственным образом разлагается на образующие его неприводимые представления точно

Таблица 7.8

Показано, что сумма характеров для  $A_1$ -,  $A_2$ - и  $E$ -типов симметрии дает характеры прямого произведения  $E \times E$

Типы симметрии	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
$E$	2	-1	0
.	4	1	0

так же, как вектор можно только единственным образом разложить на компоненты вдоль ортогональных единичных векторов.

Обсуждение прямых произведений типов симметрии было проведено для получения определенных выводов о величине интегралов (7.28) и (7.29). Интеграл по всему пространству от любой функции, имеющей симметрию  $A_2$ ,  $B_1$  или  $B_2$  группы  $C_{2v}$ , должен быть равен нулю. Причина этого в том, что для любой

произвольной точки в пространстве, где функция положительна, найдется другая эквивалентная точка, где функция также положительна, и две другие эквивалентные точки, где она отрицательна. Другими словами, весь интеграл можно представить в виде суммы вкладов от четырех одинаковых областей пространства (четырех квадрантов плоскости  $xy$ ), и интеграл по двум из этих областей взаимно уничтожается интегралом по двум другим. Например, если функция, принадлежащая к  $A_2$ -типу, положительна во всем квадранте  $x > 0$ ,  $y > 0$ , то она также положительна при  $x < 0$ ,  $y < 0$ , но отрицательна при  $x > 0$ ,  $y < 0$  и  $x < 0$ ,  $y > 0$ . Отсюда можно сделать заключение, что:

«Интеграл по всему пространству от функции, преобразующейся по неполносимметричному типу симметрии (т. е. по всем типам, за исключением одного для каждой группы, все характеры которого равны +1), тождественно равен нулю».

Можно установить еще одно правило для прямых произведений:

«Прямое произведение двух типов симметрии содержит полносимметричный тип только тогда, когда оба сомножителя принадлежат к одному и тому же типу симметрии».

Из табл. 7.7 видно, что это правило справедливо для группы  $C_{2v}$ ; нетрудно проверить его и для других групп.

Поэтому можно утверждать, что интеграл перекрывания (7.28) равен нулю, если функции  $\phi_m$  и  $\phi_n$  (представляющие собой атомные орбитали, или линейные комбинации атомных орбиталей) принадлежат к разным типам симметрии.

Для гамильтониановского интеграла (7.29) необходимо рассмотреть тройные произведения функций. Это не представляет трудности, поскольку гамильтониан остается неизменным при всех операциях группы. Ранее было дано определение операции симметрии как такой операции, которая оставляет гамильтониан неизменным. Это вполне естественное определение, так как гамильтониан — единственный оператор, эквивалентный энергии молекулы, а поскольку энергия молекулы не может изменить знак или величину при действии операции симметрии, то и гамильтониан должен остаться неизменным. Таким образом, тип симметрии выражения  $\phi_m \mathcal{H} \phi_n$  должен быть тот же, что и выражения  $\phi_m \phi_n$ . Поэтому если *вследствие симметрии* подынтегрального выражения интеграл перекрывания равен нулю, то должен быть равен нулю и гамильтониановский интеграл. Конечно, могут быть случаи, когда интеграл перекрывания равен нулю по причинам, не связанным с симметрией. В таких случаях равенство нулю интеграла перекрывания еще не означает, что равен нулю и гамильтониановский интеграл.

Из сказанного выше следует, что всегда можно упростить решение уравнений метода МО ЛКАО, выбирая оси декартовой системы координат так, чтобы разные атомные орбитали принадлежали к различным типам симметрии, или образуя простые комбинации атомных орбиталей, которые преобразуются по определенным типам симметрии. Аналогично можно упростить и другие задачи квантовой механики, в которых требуется вычислять гамильтониановские интегралы. Таким образом, учет симметрии полезен при решении квантовомеханических задач, хотя и не заменяет решения уравнений Шрёдингера. Однако игнорирование соображений симметрии при решении уравнения Шрёдингера приводит к неоправданному увеличению объема вычислений. Даже если пренебречь этим обстоятельством, было бы ошибкой не учитывать тех упрощений, которые может дать учет симметрии при анализе задачи. Иллюстрацией этого служит следующий раздел, в котором будут даны применения некоторых перечисленных выше правил.

#### 7.4. Молекулярные орбитали линейных и изогнутых молекул $\text{AH}_2$

В качестве простой иллюстрации применения симметрии для решения задач теории валентности, выходящих за рамки рассмотрения двухатомных молекул в гл. 6, обсудим орбитали молекул с общей формулой  $\text{AH}_2$ , где А — атом элемента первого



периода. К этому типу принадлежит молекула воды (для которой угол между связями равен  $105^\circ$ ), а также ряд нестабильных систем, наблюдавшихся спектроскопическими методами, таких, как  $\text{BH}_2$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{NH}_2$ . Система  $\text{BeH}_2$  была бы, наверно, линейной, но она известна лишь в твердом состоянии, где образует полимерную структуру.

Вместо того чтобы исследовать порознь каждую молекулу, рассмотрим все семейство как целое и найдем, как изменяются молекулярные орбитали при изменении угла между связями от  $180$  до  $90^\circ$ . Начнем с линейных конфигураций.

Линейная система  $\text{H}_2\text{N}$  принадлежит к группе  $D_{\infty h}$ , характеры которой приведены в табл. 7.9. Эта группа в отличие от подробно рассмотренных в предыдущем разделе групп  $C_{2v}$  и  $C_{3v}$ , имеет бесконечный порядок, и прежде всего надо дать необходимые пояснения, относящиеся к ее таблице характеров.

Таблица 7.9

Таблица характеров для группы  $D_{\infty h}$ 

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_\infty^\phi$	...	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_\infty^\phi$	...	$\infty C_2$	
$\Sigma_g^+$	1	1	...	1	1	1	...	1	$x^2 + y^2, z^2$
$\Sigma_g^-$	1	1	...	-1	1	1	...	-1	$R_z$
$\pi_g$	2	$2 \cos \phi$	...	0	2	$-2 \cos \phi$	...	0	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
$\Delta_g$	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	$(x^2 - y^2, xy)$
$\Sigma_u^+$	1	1	...	1	-1	-1	...	-1	$z$
$\Sigma_u^-$	1	1	...	-1	-1	-1	...	1	
$\pi_u$	2	$2 \cos \phi$	...	0	-2	$2 \cos \phi$	...	0	$(x, y)$
$\Delta_u$	2	$2 \cos 2\phi$	...	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	...	0	

Вращение на любой угол  $\phi$  вокруг межъядерной оси оставляет ядра неподвижными. Такую операцию обозначают символом  $C_\infty^\phi$ . Для всех углов, за исключением  $\phi = \pi$ , существуют две операции, соответствующие вращению вокруг этой оси по и против часовой стрелки. Имеется бесконечное число осей  $C_2$ , перпендикулярных главной оси, проходящей через центральный атом. Соответствующие операции обозначают  $\infty C_2$ . Именно вследствие наличия осей второго порядка рассматриваемая группа должна быть отнесена к  $D$ -типу. Кроме того, эта группа содержит:  $i$  (инверсия в точке, где находится ядро  $A$ ), зеркально-поворотное преобразование вокруг главной оси ( $2S_\infty^\phi$ ) и бесконечное число вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через главную ось симметрии ( $\infty\sigma_v$ ).

Выше уже было отмечено, что прописные греческие буквы указывают типы симметрии в противоположность латинским буквам, обозначающим конечные группы. Невырожденные типы обозначают символами  $\Sigma$ ; они отличаются своим характером при инверсии ( $g$  или  $u$  для значений  $+1$  и  $-1$  соответственно) и специальными верхними индексами  $+$  или  $-$  в соответствии со знаком характера операции  $\sigma_v$ . Все другие типы двукратно вырождены. Их характеры для операции  $C_\infty^\varphi$  равны  $2 \cos \cdot n\varphi$ . Для  $n = 1, 2, 3$  и т. д. применяют обозначения  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$  и т. д. Эта классификация согласуется с классификацией молекулярных орбиталей двухатомных молекул [см. выражение (5.26)]. Отметим, однако, что молекулярные орбитали обычно обозначают строчными буквами, а не прописными, как в таблице характеров.

В качестве базиса для молекулярных орбиталей молекулы  $\text{АН}_2$  возьмем  $2s$ -орбиталь и три  $2p$ -орбитали атома А и  $1s$ -орбитали атомов водорода ( $1s$ ,  $1s'$ ). Будем рассматривать  $1s$ -орбиталь атома А как несвязывающую, относящуюся к внутренней оболочке. Удобно выбрать оси молекул так, чтобы они согласовывались по симметрии с функциями, приведенными в правой части таблицы характеров.

Из таблицы характеров видно, что координата  $z$  относится к типу  $\Sigma_u^+$  и остается неизменной при операции  $\sigma_v$ , откуда следует, что необходимо выбрать ось  $z$  по направлению межъядерной оси, а оси  $x$  и  $y$  должны быть перпендикулярны ей. Ясно, что  $x$  и  $y$  смешиваются операцией  $C_\infty^\varphi$  и потому должны принадлежать к двукратно вырожденному типу, как будет видно далее, к типу  $\Pi_u$ . Трансформационные свойства  $2p$ -орбиталей атома А те же, что и для трех единичных векторов, направленных вдоль декартовых координатных осей, так что  $2p_z$ -орбиталь можно отнести к  $\Sigma_u^+$ -типу, в то время как  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбитали обе принадлежат к типу  $\Pi_u$ .

$2s$ -орбиталь атома А остается неизменной при действии любой операции группы и должна быть поэтому отнесена к полностью симметричному типу  $\Sigma_g^+$ .

Наконец, перейдем к двум орбиталям атома водорода ( $1s$  и  $1s'$ ). Взятые порознь орбитали не принадлежат к какому-либо определенному типу симметрии, так как действие некоторых операций симметрии не сводится к тому, что орбиталь остается неизменной или меняет знак, но при их действии одна  $1s$ -орбиталь переводится в другую  $1s$ -орбиталь. Например:

$$i1s = 1s' \quad (7.32)$$

и

$$i1s' = 1s. \quad (7.33)$$

В этом отношении две  $1s$ -орбитали подобны  $2p_x$ - и  $2p_y$ -орбиталям, так как их тоже необходимо рассматривать совместно. Однако есть и отличие, состоящее в том, что можно найти комбинации  $1s$ - и  $1s'$ -орбиталей, принадлежащие отдельным невырожденным типам симметрии.

Складывая или вычитая уравнения (7.32) и (7.33), получим

$$i(1s + 1s') = (1s + 1s') \quad (7.34)$$

и

$$i(1s - 1s') = (1s' - 1s) = -(1s - 1s'). \quad (7.35)$$

Другими словами, характер для комбинации  $(1s + 1s')$  равен  $+1$ , а для комбинации  $(1s - 1s')$  равен  $-1$ . Анализ других операций симметрии для этих комбинаций показывает, что  $(1s + 1s')$  принадлежит типу  $\sum_g^+$ , а  $(1s - 1s')$  — типу  $\sum_u^+$ . Мож-

Таблица 7.10

Типы симметрии базисных функций для молекулярных орбиталей линейной конфигурации НАН

$\Sigma_g^+$	$\Sigma_u^+$	$\pi_u$
$2s$	$2p_z$	$2p_x, 2p_y$
$1s + 1s'$	$1s - 1s'$	

но назвать указанные комбинации *приведенными* по симметрии базисными функциями.

Таким образом, можно классифицировать все рассматриваемые базисные функции по типам симметрии, к которым они принадлежат (табл. 7.10).

Теперь учтем результат предыдущего раздела, а именно что в молекулярную орбиталь вносят вклад лишь базисные функции с одной и той же симметрией. Молекулярные орбитали НАН, которые могут быть образованы из взятых базисных функций, относятся к трем типам. Во-первых,  $\Pi_u$ -орбиталь, состоящая из вырожденных  $2p$ -орбиталей атома А, несвязывающая, так как в используемом базисном наборе нет водородных орбиталей этой симметрии. Во-вторых, имеются  $\sum_g^+$ -орбитали, представляющие собой смесь базисных функций  $2s$  и  $1s + 1s'$ . Таких орбиталей две, их общий вид следующий:

$$\psi_g = c_1 2s + c_2 (1s + 1s'). \quad (7.36)$$

Теория групп не дает никакой информации ни о значениях коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$ , ни об энергиях орбиталей. Однако из того, что известно из гл. 6, можно сделать вывод, что одна из этих орбиталей — связывающая (для нее коэффициенты имеют одинаковый знак); другая орбиталь — разрыхляющая (для нее коэффициенты имеют противоположные знаки). Аналогично из

двух молекулярных орбиталей, имеющих вид

$$\psi_u = c_3 2p_z + c_4 (1s - 1s'), \quad (7.37)$$

одна — связывающая, другая — разрыхляющая.

С учетом соображений о характере взаимодействия между базисными функциями получим схему молекулярных уровней энергии, приведенную на рис. 7.5. Поскольку  $2s$ -орбиталь атома А имеет более низкую энергию, чем  $2p$ -орбитали, связывающая  $\Sigma_g^+$ -орбиталь будет иметь более низкую энергию, чем разрыхляющая  $\Sigma_u^+$ , независимо от относительных энергий базисных

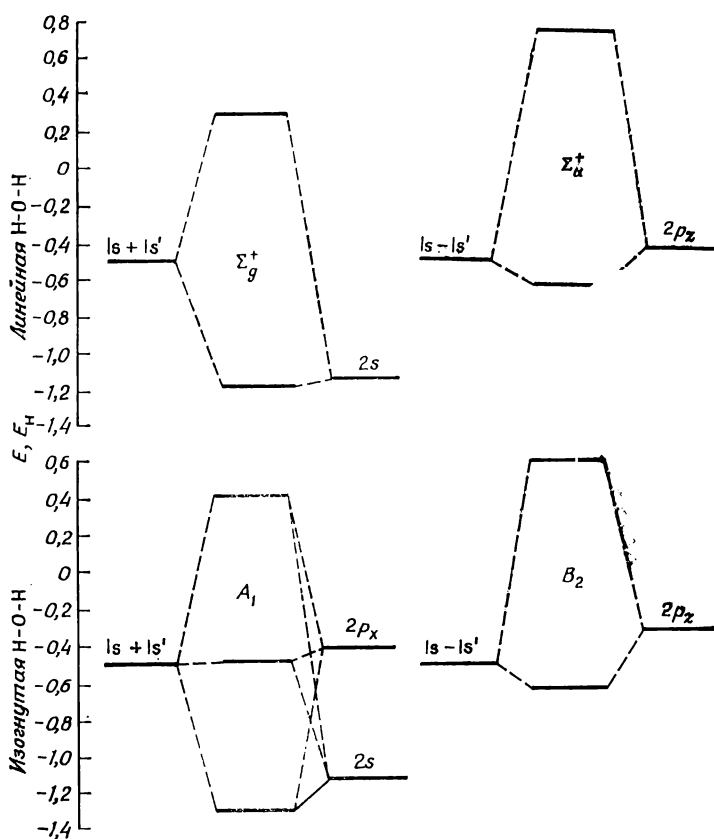


Рис. 7.5. Схема взаимодействия орбиталей для линейной и изогнутой конфигураций молекулы НОН.  
Несвязывающие орбитали ( $2p_x$  и  $2p_y$  для линейной и  $2p_y$  для изогнутой конфигураций) не показаны.

атомных орбиталей. На рис. 7.5 показаны истинные энергии молекулярных орбиталей, рассчитанные для линейной конфигурации молекулы воды.

Перейдем теперь к изогнутой системе  $\text{АН}_2$ , принадлежащей к группе симметрии  $C_{2v}$ , характеры которой приведены в табл. 7.4. Поскольку порядок этой группы меньше, изогнутая система  $\text{АН}_2$  имеет более низкую симметрию, чем линейная молекула. Поэтому можно ожидать, что базисные функции распределятся по меньшему числу типов симметрии, т. е. большее их число будет

Таблица 7.11

Действие операций симметрии группы  $C_{2v}$  на базисные функции для изогнутой конфигурации  $\text{АН}_2$  с использованием той же системы осей, что и для линейной конфигурации  $\text{АН}_2$

	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
$2s$	1	1	1	1
$2p_x$	1	1	1	1
$2p_y$	1	-1	1	-1
$2p_z$	1	-1	-1	1

давать вклад в одну и ту же молекулярную орбиталь.

Обычно принято выбирать декартовы координаты для молекулы с симметрией  $C_{2v}$  так, что ось  $z$  совпадает с осью симметрии второго порядка. Однако главная цель рассматриваемой задачи — установить соответствие между молекулярными орбиталями линейной и изогнутой конфигурации молекулы. Поэтому удобно сохранить общую систему фиксированных в простран-

стве осей, как это показано на рис. 7.5. При этом ось  $x$  совпадает с осью  $C_2$ , а все ядра находятся в плоскости  $xz$ . С этим нестандартным выбором осей функции, приведенные в правой части таблицы характеров, непригодны для установления типов симметрии базисных функций.

Типы симметрии орбиталей атома  $A$  можно определить, выписывая характеры для каждой операции симметрии: 1 означает, что операция оставляет орбиталь неизменной, а -1 — что орбиталь меняет знак. Результат применения этого правила приведен в табл. 7.11 (напомним, что  $\sigma_v$  представляет собой отражение в плоскости, перпендикулярной плоскости молекулы, в данном случае  $yz$ ).

Как и для плоской молекулы, две водородные орбитали порознь не принадлежат ни к одному из типов симметрии, так как операции  $C_2$  и  $\sigma'_v$  переводят одну базисную функцию в другую. Очевидно, однако, что комбинации  $1s + 1s'$  и  $1s - 1s'$  приведены по симметрии и имеют характеры 1, 1, 1, 1 и соответственно 1, -1, 1, -1. Поэтому можно классифицировать базисные функции так, как это сделано в табл. 7.12.

Сравнение табл. 7.10 и 7.12 показывает, что единственное различие между линейной и изогнутой структурами состоит в

том, что  $2p_x$ -орбиталь, несвязывающая для линейной структуры, для изогнутой структуры взаимодействует с  $2s$ - и  $(1s + 1s')$ -орбиталями. Таким образом, орбитали с симметрией  $A_1$  будут смесью трех базисных функций. Энергии этих орбиталей можно получить, решая  $3 \times 3$  скеулярный детерминант типа (6.55). В этом случае труднее делать какие-либо качественные выводы об относительном порядке орбиталей. На рис. 7.5 в качестве типичного примера приведена схема взаимодействия орбиталей молекулы  $H_2O$  в ее равновесной конфигурации.

Несмотря на то что приведенные выше соображения не позволяют без расчетов предсказать относительный порядок молекулярных орбиталей изогнутых  $AN_2$  молекул, однако можно продвинуться за рамки соображений симметрии, рассмотрев поведение орбиталей таких молекул по мере увеличения отклонений геометрии молекулы от линейной. Такой анализ был впервые с большим успехом проведен Уолшом в 50-е годы с целью предсказания равновесных конфигураций несложных многоатомных молекул в разных электронных состояниях. Следующий раздел посвящен диаграммам Уолша.

Таблица 7.12

Типы симметрии базисных функций для молекулярных орбиталей изогнутой конфигурации  $AN_2$

$A_1$	$B_2$	$B_1$
$2s$ $2p_x$ $1s + 1s'$	$2p_z$ $1s - 1s'$	$2p_y$

## 7.5. Диаграммы Уолша

Выше уже было показано, что относительное расположение энергий атомных орбиталей и порядок заполнения электронами этих орбиталей дают ключ к пониманию периодической классификации элементов.

В разд. 6.2 было показано, что на основании тех же принципов можно объяснить стабильность и свойства гомоядерных двухатомных молекул. Вопрос, к которому необходимо перейти, состоит в том, можно ли обобщить этот подход на многоатомные молекулы. Можно ли дать достаточно полное описание свойств таких молекул, не проводя количественных расчетов отдельно для каждой молекулы? Первая серьезная попытка сделать это была предпринята Уолшом [11]. Он исследовал небольшие многоатомные молекулы, обладающие какими-либо элементами симметрии. Проиллюстрируем здесь его подход на примере молекул  $AN_2$ , рассмотренных в предыдущем разделе. Важно отметить, что требование наличия элементов симметрии существенно для успеха рассматриваемого подхода, так как только тогда можно сделать определенные заключения о виде молекулярных орбиталей и энергиях без численных расчетов.

Начнем с предположения, что имеется какая-либо закономерность для молекулярных орбиталей системы  $\text{AH}_2$ , общая для всех атомов А, или по крайней мере для атомов, близко расположенных в периодической таблице. Так, для последовательности  $\text{AH}_2$  имеем определенную информацию о структуре основного и некоторых возбужденных электронных состояний для атомов А, относящихся к 3—6-й группам периодической таблицы [2], и требуется объяснить эти данные для всей группы молекул. Возможно, наиболее важный вопрос, который в этом случае следует выяснить, — это линейна молекула или изогнута.

Диаграммы Уолша дают наглядное представление об изменении молекулярных орбитальных энергий при изменениях валентного угла молекулы. Позднее в связи с объяснением определенных особенностей реакционной способности молекул будут рассмотрены аналогичные диаграммы, в которых меняются длины связей. Любой график, показывающий, как энергии орбиталей или состояний молекулы непрерывно меняются с изменением какой-либо внутренней координаты молекулы, принято называть *корреляционной диаграммой*.

На рис. 7.6 показана корреляционная диаграмма для молекулярных орбиталей молекулы  $\text{AH}_2$ , где изменяется валентный угол. Диаграмма построена по данным расчетов Питцера и Меррифила [3] для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , проведенных при 90, 120 и 180°. Рассмотрим, как можно объяснить изменения энергий с изменением валентного угла.

Наинизшая по энергии  $A_1$ -орбиталь более стабильна для изогнутой (от 180°) конфигурации по двум причинам. Во-первых, волновая функция орбитали становится более гибкой вследствие примешивания  $2p_x$ -орбитали, что с учетом вариаци-

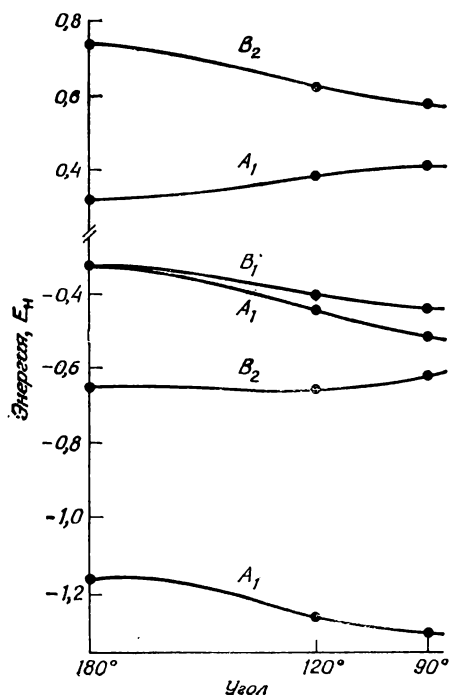


Рис. 7.6. Корреляционная диаграмма для молекулярных орбиталей молекулы  $\text{AH}_2$  в зависимости от угла между связями.

● результаты расчетов Питцера и Меррифила для основного состояния молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

ционного принципа, вероятнее всего, приводит к стабилизации орбитали. Во-вторых, орбиталь содержит вклад связывающей  $(1s + 1s')$ -орбитали двух атомов водорода, и любая деформация, приводящая к сближению атомов водорода, должна стабилизировать орбиталь.

Наиниžшая  $B_2$ -орбиталь содержит компоненту  $(1s - 1s')$ , разрыхляющую для системы  $H-H$ . Кроме того, для изогнутой молекулы орбитали атома водорода приближаются к максимумам  $2p_z$ -орбитали. Поэтому наименьшее перекрывание и наименьшее взаимодействие будут иметь место для линейной конфигурации. Это объясняет, почему энергия  $B_2$ -орбитали возрастает при изгибании молекулы.

Две компоненты  $\Pi_u$ -орбитали линейной молекулы при изгибе переходят в орбитали  $A_1$ - и  $B_1$ -типов, и вырождение снимается. Энергия  $A_1$ -компоненты уменьшается, что можно объяснить в основном вкладом  $2s$ -орбитали, имеющей самую низкую энергию из всех базисных функций. Компонента  $B_1$  представляет собой чистую  $2p$ -орбиталь и была уже описана как несвязывающая. Видно, что ее энергия слабо меняется при изменении валентного угла, что, возможно, обусловлено уменьшением энергии отталкивания между электронами на  $B_1$ -орбитали и электронами на других орбиталях.

Две наивысшие орбитали  $A_1$  и  $B_2$  не заняты электронами в основном состоянии молекулы  $H_2O$ . Энергетически они изменяются в противоположном направлении по сравнению с заполненными орбиталями той же симметрии. Так, заполненные  $A_1$ -орбитали стабилизируются при изгибе, в то время как незанятая  $A_1$ -орбиталь дестабилизируется. Это находится в согласии с качественными заключениями, полученными в разд. 6.3 [см. уравнения (6.69) и (6.70)], об энергиях связывающих и разрыхляющих орбиталей: чем более связывающая одна, тем более разрыхляющая другая.

Для наиниžших состояний молекул  $BH_3$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$   $A_1$ - и  $B_2$ -орбитали полностью заполнены.  $A_1$ -Орбиталь благоприятствует образованию изогнутой конфигурации, а  $B_2$ -орбиталь благоприятствует, но в меньшей степени образованию линейной конфигурации. Все другие электроны (от одного до четырех для данной последовательности молекул) находятся на орбиталях, благоприятствующих образованию изогнутой конфигурации. Экспериментальные валентные углы для основных состояний равны  $131^\circ$ ,  $130^\circ$ ,  $103^\circ$  и  $105^\circ$  для  $BH_3$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$  соответственно. Видно, что угол уменьшается по мере добавления на орбитали все большего числа электронов. Основное состояние  $CH_4$  имеет неспаренные электроны. Это значит, что на каждых  $A_1$ - и  $B_2$ -орбиталях, коррелирующих с  $\Pi_u$ -орбиталью линейной молекулы, должно находиться по одному электрону. Большое изме-



нение угла происходит при переходе от  $\text{CH}_2$  к  $\text{NH}_2$ , что указывает на то, что именно электроны на  $A_1$ -орбитали в основном обуславливают переход к изогнутой конфигурации, а электроны на  $B_1$ -орбитали играют при этом лишь незначительную роль.

При помощи диаграмм Уолша, аналогичных приведенной на рис. 7.6, можно объяснять и изменения геометрии молекул при их ионизации или электронном возбуждении. Так, из фотоэлектронного спектра молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  видно, что когда электрон удаляется с наивысшей заполненной  $A_1$ -орбитали, сильно благоприятствующей изогнутой конфигурации, возникает линейное состояние иона. Аналогично линейную конфигурацию имеет первое возбужденное состояние  $\text{BH}_2$ , которое получается при переходе электронов с  $A_1$ -орбитали на  $B_1$ -орбиталь.

Несмотря на то что диаграммы Уолша полезны в качественных рассуждениях, они не всегда дают правильные результаты. Например, оценивая ситуацию в молекуле  $\text{BeH}_2$  по значениям относительных энергий наинизших  $A_1$ - и  $B_2$ -орбиталей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , необходимо было бы на основании рис. 7.6 сделать вывод, что эта молекула с четырьмя валентными электронами имеет изогнутую конфигурацию. Однако расчеты молекулы  $\text{BeH}_2$  [4] показывают, что при изгибе энергия  $B_2$ -орбитали возрастает намного больше, чем уменьшается энергия  $A_1$ -орбитали, так что в целом предпочтительна линейная конфигурация. Другими словами, количественные аспекты корреляционных диаграмм зависят от свойств конкретных атомов, а качественные особенности диаграмм обладают реальной ценностью лишь тогда, когда они сохраняются для целого семейства молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Walsh A. D., J. Chem. Soc., 2260—2331 (1953).
2. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume III, Electronic Structure of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1966. [Имеется перевод: Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. — М.: Мир, 1969.]
3. Pitzer R. M., Merrifield D. P., J. Chem. Phys., 52, 4782 (1970).
4. Peyerimhoff S. D., Brenker R. J., Allen L. C., J. Chem. Phys., 45, 734 (1966).

## Молекулярные орбитали и двухэлектронная связь

### 8.1. Эквивалентность электронов и антисимметрия

В гл. 3 был рассмотрен вид волновых функций атомных орбиталей, а в гл. 5 проведен анализ молекулярных орбиталей. Как атомные, так и молекулярные орбитали — это одноэлектронные функции, но, как видно из предыдущего рассмотрения, они представляют собой хорошую основу для описания многоэлектронных систем. В данном разделе будет кратко рассмотрен вопрос о том, как построить волновые функции многоэлектронных систем, исходя из одноэлектронных орбиталей. Это отступление понадобится прежде всего при обсуждении природы эквивалентных орбиталей и локализованных электронных пар в теории молекулярных орбиталей.

В гл. 4 было отмечено, какую роль играют спин электрона и принцип Паули в объяснении атомных спектров и периодической таблицы. Поэтому ясно, что исходной точкой для построения многоэлектронных волновых функций должны быть функции, описывающие как спиновые, так и пространственные свойства электрона. Простейший подход к решению этой задачи был развит Паули, который приписал двум возможным спиновым состояниям электрона соответствующие спиновые волновые функции, обычно обозначаемые  $\alpha$  и  $\beta$ . Для них можно формально ввести соответствующую спиновую координату или переменную ( $s$ ). Так, волновая функция одного электрона будет представлять собой произведение пространственной и спиновой частей. Для каждой пространственной орбитали можно построить две пространственно-спиновые функции, а именно

$$\phi_r(x, y, z)\alpha(s) \quad \text{и} \quad \phi_r(x, y, z)\beta(s), \quad (8.1)$$

определенные в четырехмерном пространстве. Эти функции называют *спин-орбиталями*.

Рассмотрим теперь волновую функцию атома гелия. В соответствии с принципом заполнения здесь имеются два электрона с противоположно направленными спинами, находящиеся на атомной  $1s$ -орбитали. Обозначая координаты двух электронов индексами 1 и 2, запишем полную волновую функцию для рассматриваемого случая

$$\Psi = \phi_{1s}(x_1, y_1, z_1)\alpha(s_1)\phi_{1s}(x_2, y_2, z_2)\beta(s_2), \quad (8.2)$$

или, в сокращенном виде,

$$\Psi = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2). \quad (8.3)$$

Заметим, что формулировка принципа заполнения не включает какого-либо конкретного упоминания о влиянии, которое два электрона оказывают друг на друга. Принимая вероятностную интерпретацию волновой функции, данную в гл. 2, получим из выражения (8.3), что вероятность нахождения электрона с номером 1 в точке  $x_1, y_1, z_1$  со спином  $\alpha$  и электрона с номером 2 в точке  $x_2, y_2, z_2$  со спином  $\beta$  есть

$$1s(1)^2 1s(2)^2. \quad (8.4)$$

Это просто произведение отдельных вероятностей того, что каждый из электронов находится на данной орбитали в указанной точке пространства. Согласно терминологии, принятой в теории вероятностей, это значит, что положения электронов являются *некоррелированными*\*. Однако, поскольку между электронами имеется отталкивание, должна существовать какая-то корреляция между их положениями. Отсюда следует, что волновые функции типа (8.3) не могут быть точными решениями многоэлектронного уравнения Шрёдингера. Тем не менее они служат хорошим исходным приближением для построения более точных волновых функций.

Очевидный недостаток функции (8.3) состоит в том, что она подразумевает возможность различить два электрона. Если необходимо просто определить волновую функцию, описывающую два электрона с противоположно направленными спинами на  $1s$ -орбитали, то можно ее также записать и в виде

$$\Psi' = 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2). \quad (8.5)$$

Поскольку  $\Psi$  и  $\Psi'$  в равной мере приемлемы, они должны входить с равным весом в любую построенную из них волновую функцию. Поэтому приходим к необходимости рассмотреть две возможные комбинации, удовлетворяющие этому критерию, а именно

$$1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) \pm 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2). \quad (8.6)$$

В уравнении Шрёдингера нет ничего, что бы указывало, какая из этих комбинаций допустима (а может быть, и ни та, ни другая). Однако результаты спектроскопических исследований с несомненностью показывают, что *допустима лишь комбинация с отрицательным знаком*. Эта функция, а в действительности все

\* Типичные некоррелированные события — это бросания монеты. Вероятность того, что дважды выпадет лицевая сторона монеты, есть произведение вероятностей выпадения лицевой стороны монеты при каждом броске.

волновые функции для электронов должны быть *антисимметричны* при перестановке индексов любых двух электронов, т. е. при этой операции волновые функции должны менять знак. Говорят, что электроны представляют собой *частицы Ферми*, или *фермионы*.

В спектроскопии не было обнаружено ни одного состояния, нарушающего правило антисимметрии. Это очень важное ограничение на волновые функции можно формально описать следующим образом. Пусть  $\mathcal{P}_{12}$  представляет собой *оператор перестановки*, который меняет местами электроны 1 и 2. Действуя им на комбинацию с отрицательным знаком, приведенную в уравнении (8.6), получим

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{12}\{1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)\} &= \\ &= \{1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1) - 1s(2)\beta(2)1s(1)\alpha(1)\} = \\ &= -\{1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)\}. \quad (8.7)\end{aligned}$$

В общем случае  $n$  электронов могут быть  $n!$  способами распределены по  $n$  спин-орбиталям, однако только одна линейная комбинация из общего числа  $n!$  удовлетворяет правилу антисимметрии. Эту единственную комбинацию можно записать в компактной форме в виде детерминанта. Так, двухэлектронную функцию, фигурирующую в уравнении (8.7), можно представить как

$$\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} \equiv 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2). \quad (8.8)$$

Для  $n$  электронов на спин-орбиталях  $\psi_a, \psi_b, \dots, \psi_k$  получим детерминант

$$\begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) & \dots & \psi_k(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) & \dots & \psi_k(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_a(n) & \psi_b(n) & \dots & \psi_k(n) \end{vmatrix}. \quad (8.9)$$

Свойство антисимметрии удовлетворяется вследствие того, что при перестановке двух столбцов детерминанта (что эквивалентно обмену индексами двух электронов) детерминант меняет знак.

Принцип Паули есть проявление правила антисимметрии. Если бы два электрона в атоме имели одни и те же четыре квантовых числа, это означало бы, что они имеют одни и те же пространственные и спиновые функции. Другими словами, две спин-орбитали будут одинаковы и, следовательно, будут совпадать две строки детерминанта. Хорошо известно, что в этом слу-

чае детерминант обращается в нуль (так как все члены, получающиеся при его раскрытии, в точности взаимно уничтожаются). Таким образом, если на одной и той же спин-орбитали будет более одного электрона, то нельзя будет построить ненулевую волновую функцию, удовлетворяющую правилу антисимметрии.

Детерминанты типа (8.9) — это самый удобный способ построения многоэлектронных волновых функций. Так как каждый детерминант по отдельности удовлетворяет правилу антисимметрии, линейная комбинация детерминантов также будет антисимметричной. Правила расчета гамильтониановских интегралов и интегралов перекрывания с такими детерминантными волновыми функциями были впервые сформулированы Дж. Слейтером. Поэтому их обычно называют *слейтеровскими детерминантами*.

## 8.2. Эквивалентные и локализованные орбитали

Молекулярные орбитали представляют собой одноэлектронные функции, вообще говоря, делокализованные по нескольким атомным центрам в молекуле. Два аспекта этого вопроса уже были рассмотрены в предыдущих главах. Во-первых, была установлена связь молекулярных орбиталей с процессом ионизации молекулы. Согласно теореме Купманса, орбитальная энергия равна потенциалу ионизации, взятому с обратным знаком. Кроме того, распределение положительного заряда в ионе определяется волновой функцией молекулярной орбитали, с которой был удален электрон. Во-вторых, было показано, что молекулярные орбитали имеют пространственное распределение, принадлежащее одному из типов симметрии соответствующей группы симметрии. Так, в случае молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  были найдены связывающие молекулярные орбитали, делокализованные по обоим связям  $\text{OH}$ , одна из которых симметрична относительно вращений вокруг оси второго порядка, другая антисимметрична.

Как следствие делокализации молекулярных орбиталей по многим (возможно, даже всем) атомным центрам молекулы может не существовать достаточно четкой взаимосвязи между молекулярными орбиталями химически родственных молекул. Например, не очевидно, что орбитали метана аналогичны орбиталям этана или циклогексана. Однако имеется масса химических и физических данных, которые указывают на большое сходство связей  $\text{CH}$  в этих соединениях. Для углеводородов длина связи  $\text{CH}$  всегда составляет примерно  $1,06 \text{ \AA}$ , ее силовая постоянная, как правило, порядка  $500 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ , а энергия, необходимая для разрыва связи, равна приблизительно  $400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Аналогично всегда приблизительно постоянны длина, силовая постоянная

и энергия простой связи C—C, хотя в стереонапряженных соединениях типа циклопропана имеются определенные отклонения от обычных значений.

На первый взгляд теория молекулярных орбиталей не дает какого-либо простого объяснения приближенного постоянства свойств связи. Это, возможно, было одной из причин того успеха среди химиков, которым пользовалась на протяжении первых двадцати лет существования квантовой химии альтернативная теория химической связи, известная как метод валентных схем. Но в 1949 г. Леннард-Джонс показал, что постоянство свойств химической связи можно объяснить и в рамках метода молекулярных орбиталей — необходимо лишь учесть детерминантный характер многоэлектронных волновых функций.

Детерминант обладает тем важным свойством, что его значение не изменится, если к одному столбцу детерминанта добавить другой его столбец. Взяв в качестве примера  $2 \times 2$ -детерминант, нетрудно проверить при помощи его разложения, что для произвольного значения  $\lambda$  выполняется тождество

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a(\lambda a + b) \\ c(\lambda c + d) \end{vmatrix} = ad - bc. \quad (8.10)$$

Теперь рассмотрим детерминантную волновую функцию для двух электронов, одного на спин-орбитали  $\psi_a$ , другого на спин-орбитали  $\psi_b$ , и проведем следующие преобразования столбцов детерминанта:

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} \psi_a(1) \psi_b(1) \\ \psi_a(2) \psi_b(2) \end{vmatrix} \xrightarrow[\text{столбец 2} + \text{столбец 1}]{\text{заменяем столбец 1 на}} \begin{vmatrix} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] \psi_b(1) \\ [\psi_a(2) + \psi_b(2)] \psi_b(2) \end{vmatrix} \rightarrow \\ & \xrightarrow[\left(\text{столбец 2} - \frac{1}{2} \text{ столбца 1}\right)]{\text{заменяем столбец 2 на}} \begin{vmatrix} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_b(1) - \psi_a(1)]/2 \\ [\psi_a(2) + \psi_b(2)] [\psi_b(2) - \psi_a(2)]/2 \end{vmatrix} \rightarrow \\ & \xrightarrow[\text{житель } -\frac{1}{2}]{\text{выносим мно-}} -\frac{1}{2} \begin{vmatrix} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(1) - \psi_b(1)] \\ [\psi_a(2) + \psi_b(2)] [\psi_a(2) - \psi_b(2)] \end{vmatrix}. \quad (8.11) \end{aligned}$$

Таким образом, волновые функции для электронов, находящихся на орбиталях  $\psi_a$  и  $\psi_b$  и на орбиталях  $(\psi_a + \psi_b)$  и  $(\psi_a - \psi_b)$ , тождественны с точностью до постоянного множителя, в данном случае  $-1/2$ .

Отметим, что сказанное справедливо лишь для антисимметричных функций и не выполняется для волновых функций в виде простых произведений, т. е.

$$\psi_a(1) \psi_b(2) \neq [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) - \psi_b(2)]. \quad (8.12)$$

Существует бесконечное число преобразований типа (8.10), поэтому функции  $\psi_a + \psi_b$  и  $\psi_a - \psi_b$  ничем не выделены в сравне-

нии с другими и не обязательно имеют какой-либо физический смысл. Поскольку они представляют собой одноэлектронные функции, их можно называть спин-орбиталями, однако в отличие от  $\psi_a$  и  $\psi_b$  они никак не связаны с процессом ионизации и их пространственные компоненты (орбитали) не являются решениями какого-либо одноэлектронного уравнения Шрёдингера. Однако некоторые орбитали, получающиеся при таких преобразованиях, имеют физический смысл. Их называют *эквивалентными орбиталями* и *локализованными орбиталями*.

Понятие об эквивалентной орбитали имеет смысл, только если молекула обладает какими-либо элементами симметрии. Эквивалентные орбитали — это функции, отличающиеся лишь своим пространственным расположением. Далее будет видно, например, что для молекулы  $\text{CH}_4$  можно образовать четыре эквивалентные орбитали, каждая из которых относится к одной из  $\text{CH}$ -связей. Операции симметрии молекулы преобразуют одну эквивалентную орбиталь или саму в себя, или в другую орбиталь, принадлежащую тому же набору. Таким образом, эквивалентные орбитали в отличие от молекулярных орбиталей не принадлежат одному типу симметрии. Подобно атомным орбиталям, из которых они образованы, эквивалентные орбитали преобразуются по смешанному типу симметрии: они удовлетворяют уравнениям типа (7.31), но не уравнениям типа (7.12).

Локализованные орбитали представляют собой функции, сосредоточенные, насколько это возможно, в разных частях молекулы. Существует несколько способов количественной формулировки этого условия; один из наиболее распространенных состоит в минимизации полного электронного отталкивания между электронами на *разных* локализованных орбиталях. Другими словами, необходимо, чтобы электроны на различных локализованных орбиталях находились настолько далеко один от другого, насколько это вообще возможно.

Когда молекула обладает симметрией, локализованные орбитали становятся эквивалентными орбиталями, и, *наоборот*, было найдено, что эквивалентные орбитали удовлетворяют критерию локализации. Хотя критерий локализации имеет более общий характер, чем условие эквивалентности при операциях симметрии, его труднее применять. Поэтому проиллюстрируем сделанные выше замечания, рассмотрев молекулу, обладающую симметрией, а именно  $\text{CH}_4$ .

Для определения вида молекулярных орбиталей  $\text{CH}_4$  применим упрощающую технику теории групп симметрии, описанную в предыдущей главе. Таблица характеров для тетраэдрической группы  $T_d$ , к которой принадлежит молекула  $\text{CH}_4$ , приведена в табл. 8.1. В качестве базиса для построения валентных молекулярных орбиталей возьмем  $2s$ -орбиталь и три  $2p$ -орбитали

Таблица 8.1

Таблица характеров для тетраэдрической группы  $T_d$ 

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$(x^2 + y^2 + z^2)$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2), (2z^2 - x^2 - y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

атома углерода и четыре  $1s$ -орбитали атомов водорода ( $h_1, h_2, h_3, h_4$ ). Очевидно,  $2s$ -орбиталь углерода остается неизменной при любых операциях симметрии группы и должна принадлежать к типу  $A_1$ . Из таблицы характеров видно, что функции  $(x, y, z)$  преобразуются вместе по трехкратно вырожденному  $T_2$ -типу симметрии. Отсюда делаем вывод, что  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали также преобразуются по  $T_2$ -типу симметрии.

Орбитали атомов водорода порознь не принадлежат к какому-либо одному типу симметрии, и требуется образовать их линейные комбинации, которые будут обладать этим свойством.

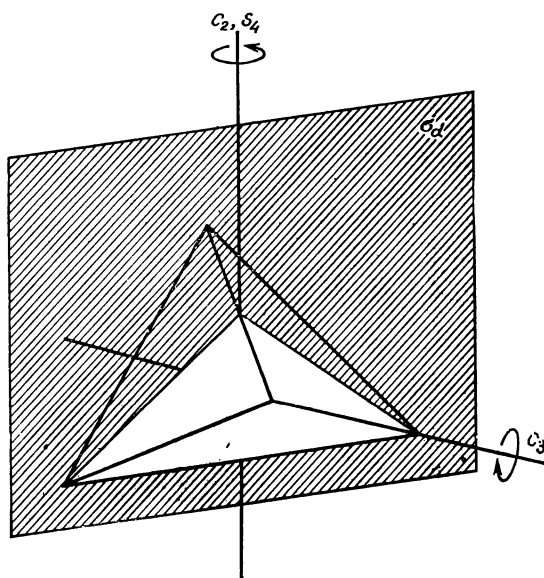


Рис. 8.1. Элементы симметрии для тетраэдрической группы  $T_d$ .  
Показано только по одному элементу симметрии каждого типа.



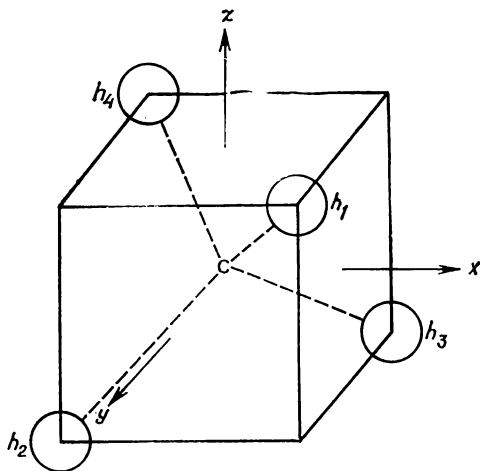


Рис. 8.2. Связь водородных орбиталей  $h_1, h_2, h_3, h_4$  с координатными осями и, следовательно, с  $2p_x$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбиталями центрального атома углерода.

Такой подход был уже применен в предыдущей главе, когда речь шла о молекулярных орбиталях  $\text{АН}_2$ . Операции симметрии группы  $T_d$  имеют довольно сложный характер. На рис. 8.1 проведены оси и плоскости симметрии этой группы. Операция  $S_4$  включает вращение вокруг оси  $C_2$  на угол  $2\pi/4$  с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси. Каждая операция группы переводит одну из водородных базисных функций в какую-либо другую функцию из того же набора четырех функций. Рассмотрим, например, действие одной из восьми операций типа  $C_3$  (представляющих собой вращение против часовой стрелки на угол  $2\pi/3$  вокруг оси третьего порядка, проходящей через  $h_1$ ) на каждую базисную функцию. В результате получим (см. рис. 8.2)

$$\begin{aligned} C_3 h_1 &\rightarrow h_1 \\ C_3 h_2 &\rightarrow h_3 \\ C_3 h_3 &\rightarrow h_4 \\ C_3 h_4 &\rightarrow h_2 \end{aligned} \quad (8.13)$$

Отсюда следует

$$C_3 (h_1 + h_2 + h_3 + h_4) \rightarrow (h_1 + h_2 + h_3 + h_4). \quad (8.14)$$

Нетрудно убедиться, что каждая операция симметрии оставляет комбинацию  $(h_1 + h_2 + h_3 + h_4)$  неизменной, так что она должна принадлежать полносимметричному типу  $A_1$ .

Остается найти еще три независимые комбинации орбиталей

атомов водорода \*. Можно предположить, что они должны принадлежать, подобно  $2p$ -орбиталям, типу симметрии  $T_2$ . Этого можно ожидать, во-первых, потому, что их тоже три, и, во-вторых, потому, что, очевидно, имеется определенное перекрывание (и, следовательно, взаимодействие) между  $2p$ -орбиталями и орбиталями атомов водорода.

Простой путь нахождения требуемых комбинаций состоит в том, чтобы рассмотреть орбитали атомов водорода попарно:  $(h_1, h_2)$  и  $(h_3, h_4)$ . Каждый  $\text{CH}_2$ -фрагмент имеет симметрию  $C_{2v}$ , и, следуя процедуре, развитой в разд. 7.3 для молекул типа  $\text{AH}_2$ , получим, что соответствующие приведенные по симметрии базисные функции имеют вид

$$h_1 + h_2, \quad h_1 - h_2, \quad h_3 + h_4, \quad h_3 - h_4. \quad (8.15)$$

Заметим теперь, что пара  $((h_1, h_2)$  связана с парой  $(h_3, h_4)$  операцией  $S_4$  группы  $T_d$ . Поэтому можно предположить, что необходимо взять суммы и разности функций (8.15), чтобы получить приведенные по симметрии функции для всей группы  $T_d$  как целого. Поэтому для искоемых комбинаций получим

$$\begin{aligned} \phi_1 &= (h_1 + h_2) + (h_3 + h_4), \\ \phi_2 &= (h_1 - h_2) + (h_3 - h_4), \\ \phi_3 &= (h_1 + h_2) - (h_3 + h_4), \\ \phi_4 &= (h_1 - h_2) - (h_3 - h_4). \end{aligned} \quad (8.16)$$

Первая из этих комбинаций принадлежит  $A_1$ -типу, она была уже рассмотрена ранее; другие три комбинации относятся к  $T_2$ -типу. Можно убедиться, что для координатных осей, зафиксированных так, как на рис. 8.2, комбинация  $h_1 - h_2 + h_3 - h_4$  обладает той же пространственной ориентацией, что и  $2p_x$ , комбинация  $h_1 + h_2 - h_3 - h_4$  аналогична  $2p_y$  и комбинация  $h_1 - h_2 - h_3 + h_4$  аналогична  $2p_z$ . Поэтому между этими парами функций имеется отличное от нуля перекрывание, но вне пар перекрывание отсутствует; так,  $2p_x$  не перекрывается с  $h_1 + h_2 - h_3 - h_4$ .

Молекулярные орбитали, рассчитанные с этими базисными функциями, имеют вид \*\*

$$\begin{aligned} \psi_1(A_1) &= 0,58 \cdot 2s + 0,19(h_1 + h_2 + h_3 + h_4), \\ \psi_2(T_2) &= 0,55 \cdot 2p_x + 0,32(h_1 - h_2 + h_3 - h_4), \\ \psi_3(T_2) &= 0,55 \cdot 2p_y + 0,32(h_1 + h_2 - h_3 - h_4), \\ \psi_4(T_2) &= 0,55 \cdot 2p_z + 0,32(h_1 - h_2 - h_3 + h_4). \end{aligned} \quad (8.17)$$

\* Имеется ряд теорем теории групп, облегчающих решение этой задачи, однако они не будут применены в данной книге, поскольку требуют знакомства с матричной алгеброй.

\*\* См. [1].  $2s$ -Орбиталь ортогонализована к  $1s$ -орбитали; небольшой вклад  $1s$ -орбитали в  $\psi_1$  не учитывался.

Из этих четырех молекулярных орбиталей можно образовать четыре линейно независимые комбинации, эквивалентные друг другу, за исключением их ориентации в пространстве. Волновые функции эквивалентных орбиталей имеют общий вид

$$\theta = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4. \quad (8.18)$$

Заметим, что искомым свойством эквивалентности обладают функции  $h_1, h_2, h_3, h_4$ : они эквивалентны, за исключением их ориентации в молекуле. Обращая преобразование, даваемое формулами (8.16), можно также убедиться, что мы вернемся с точностью до общего множителя к водородным орбиталам:

$$\begin{aligned} \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 &= 4h_1, \\ \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 &= 4h_2, \\ \phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 &= 4h_3, \\ \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 &= 4h_4. \end{aligned} \quad (8.19)$$

Это позволяет предположить, что можно образовать эквивалентные орбитали, взяв молекулярные орбитали (8.17) в тех же комбинациях, что и  $\phi_i$  в (8.19). Сделав это и введя множитель  $1/2$  для обеспечения правильной нормировки эквивалентных орбиталей [молекулярные орбитали в уравнении (8.17) нормированы и ортогональны], получим следующие функции:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \psi_4) = \\ &= 0,29\,2s + 0,28(2p_x + 2p_y + 2p_z) + 0,58h_1 - 0,07(h_2 + h_3 + h_4), \\ \theta_2 &= \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 + \psi_3 - \psi_4) = \\ &= 0,29\,2s + 0,28(-2p_x + 2p_y - 2p_z) + 0,58h_2 - 0,07(h_1 + h_3 + h_4), \\ \theta_3 &= \frac{1}{2}(\psi_1 + \psi_2 - \psi_3 - \psi_4) = \\ &= 0,29\,2s + 0,28(2p_x - 2p_y - 2p_z) + 0,58h_3 - 0,07(h_1 + h_2 + h_4), \\ \theta_4 &= \frac{1}{2}(\psi_1 - \psi_2 - \psi_3 + \psi_4) = \\ &= 0,29\,2s + 0,28(-2p_x - 2p_y + 2p_z) + 0,58h_4 - 0,07(h_1 + h_2 + h_3). \end{aligned} \quad (8.20)$$

Ясно, что эти функции эквивалентны во всех отношениях, за исключением их ориентации в пространстве. Так, каждая из них имеет один и тот же вклад  $2s$ - и  $2p$ -состояний. В функцию  $\theta_1$  большой вклад вносит  $h_1$  и равные по величине положительные вклады дают все три  $2p$ -орбитали. Поэтому максимум ее амплитуды приходится на направление  $Ch_1$ -связи. Кроме того, небольшой отрицательный вклад вносят орбитали остальных трех атомов водорода. Аналогично максимумы амплитуд  $\theta_2, \theta_3$  и  $\theta_4$  при-

ходятся соответственно на направления связей  $Ch_2$ ,  $Ch_3$  и  $Ch_4$ . Вследствие наличия небольших отрицательных коэффициентов нельзя сказать, что каждая функция  $\theta_i$  полностью локализована на какой-либо одной связи СН, однако степень их локализации несомненно значительна. Наличие в функциях отрицательных коэффициентов с необходимостью следует из условий, чтобы они были взаимно ортогональны или линейно независимы.

Отметим без доказательства, что функции (8.20) удовлетворяют критерию локализации, т. е. что полная энергия отталкивания электронов на разных эквивалентных орбиталях минимальна. Для молекул, обладающих меньшей симметрией, чем  $CH_4$ , условия эквивалентности, вообще говоря, недостаточно для определения оптимальных локализованных орбиталей.

Например, заполненные валентные молекулярные орбитали  $H_2O$  обладают (как видно из рис. 7.6) в порядке увеличения энергии симметрией  $A_1$ ,  $B_2$ ,  $A_1$  и  $B_1$ . Если теперь при помощи преобразования (8.11) записать линейные комбинации

$$\psi(A_1) \pm \psi(B_2), \quad (8.21)$$

то получим две эквивалентные орбитали, симметричные по отношению к отражению в плоскости молекулы ( $\sigma'_v$ ) (см. табл. 7.4 и рис. 7.1), так как орбитали  $A_1$  и  $B_2$  симметричны по отношению к этой операции, но обладающие смешанной симметрией по отношению к операциям  $C_2$  или  $\sigma_v$ . Эти две эквивалентные орбитали в первом приближении локализованы на связях ОН. Аналогично если образовать комбинацию

$$\psi(A_1) \pm \psi(B_1), \quad (8.22)$$

то получим эквивалентные орбитали, симметричные по отношению к  $\sigma_v$ , но обладающие смешанной симметрией по отношению к  $C_2$  и  $\sigma'_v$ . Эти эквивалентные орбитали направлены в противоположные стороны от плоскости ядер, их называют *орбиталями неподеленных пар*. Однако оказались еще не определенными функции  $\psi(A_1)$ , входящие в уравнения (8.21) и (8.22), так как рассмотрению подлежат две молекулярные орбитали с симметрией  $A_1$ . Необходимо поэтому привлечь условие локализации, чтобы однозначно определить волновые функции двух наборов эквивалентных орбиталей. После того как это будет сделано, получим орбитали неподеленных пар (8.22), содержащие очень небольшой вклад  $1s$ -орбиталей атомов водорода, что и объясняет смысл термина «неподеленная пара».

Если при помощи критерия локализации провести расчет углеводорода типа этана, то среди набора построенных таким образом орбиталей окажутся функции, имеющие очень большое сходство с приведенными в (8.20). Это орбитали, локализованные на связи СН. Вследствие такого сходства, но, подчеркнем,

отнодью не совпадения можно ожидать, что в таких молекулах связи обладают определенными общими свойствами. Действительно, для каждой СН-связи существует только одна локализованная орбиталь, и свойства связи (длина, силовая постоянная и т. д.) должны непосредственно определяться волновой функцией этой орбитали. Конечно, сказанное не означает, что дано строгое доказательство наличия свойств связи, допускающих перенос их от одной молекулы к другой, однако проведенное рассмотрение показывает, что интерпретация таких свойств в рамках метода молекулярных орбиталей несомненно столь же удовлетворительна, как и их интерпретация при помощи альтернативного метода валентных схем.

В заключение обсудим вопрос — всегда ли можно преобразовать молекулярные орбитали в локализованные орбитали? На этот вопрос следует дать отрицательный ответ, причем молекулы, для которых невозможно провести преобразование, представляют очень большой интерес с химической точки зрения. В качестве примера возьмем бензол, молекулярные орбитали которого будут исследованы в гл. 9. Валентные молекулярные орбитали бензола по симметрии распадаются на два типа: орбитали, остающиеся неизменными при отражении в плоскости кольца ( $\sigma$ -орбитали), и орбитали, изменяющие знак при этой операции и носящие название  $\pi$ -орбиталей. Расчеты показывают, что существуют двенадцать связывающих  $\sigma$ -орбиталей и три связывающие  $\pi$ -орбитали, причем в основном состоянии молекулы бензола, каждая из них занята двумя электронами.

Можно преобразовать двенадцать  $\sigma$ -орбиталей к эквивалентным орбиталям, в результате чего получим двенадцать функций, шесть из которых будут локализованы на связях СН и шесть — на связях СС. Можно сказать, что молекулярные  $\sigma$ -орбитали *локализуемы на связях*. Однако из трех  $\pi$ -орбиталей можно построить только три эквивалентные орбитали. Ясно, что это число недостаточно, чтобы их можно было локализовать на связях СС. Максимум того, что можно сделать — это локализовать  $\pi$ -орбитали на двух связях или на трех атомах. Таким образом, молекулярные  $\pi$ -орбитали не локализуемы на связях. Химики обычно считают молекулярные  $\sigma$ -орбитали локализованными. Однако, как видно из предыдущего, *все* молекулярные орбитали де-локализованы. Терминологически правильнее сказать, что  $\sigma$ -орбитали локализуемы на связях, в то время как в молекулах типа бензола  $\pi$ -орбитали не локализуемы.

### 8.3. Гибридизация

На раннем этапе применения квантовой механики в теории валентности, проходившем под сильным влиянием предложенной Льюисом теории двухэлектронной связи, была введена *кон-*

*цепция гибридизации.* Как будет видно в гл. 13, это одна из важных концепций метода валентных схем. В методе молекулярных орбиталей она не играет столь большой роли, однако уже на этом этапе ее рассмотрение, по-видимому, оправданно.

В развитой Льюисом теории считается, что ковалентная связь обусловлена обобществлением электронов атомами, так что каждый атом комплектует стабильный октет электронов. При переносе этой идеи в квантовую механику ковалентную связь ассоциировали с перекрыванием двух атомных орбиталей, содержащих каждая по одному электрону, и спариванием спинов (одного  $\alpha$  и другого  $\beta$ ) двух электронов.

В молекулах типа  $\text{CH}_4$ , имеющих четыре эквивалентные ковалентные связи, существует очевидная трудность с применением для их описания картины атомных орбиталей, связанная с тем, что хотя на атоме углерода имеются четыре валентные орбитали ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ), перекрывающиеся с орбиталями атомов водорода, эти орбитали не принадлежат одному и тому же типу. Чтобы разрешить эту трудность, была введена концепция гибридизации: орбитали, участвующие в образовании ковалентных связей, не обязательно представляют собой атомные орбитали, но могут быть гибридными (или смешанными) атомными орбиталями.

Из четырех валентных атомных орбиталей атома углерода можно образовать четыре эквивалентные гибридные орбитали. Их волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{2} (2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z).\end{aligned}\tag{8.23}$$

Заметим, что для каждой из этих гибридных орбиталей отношение  $s$ - и  $p$ -плотностей одно и то же. Плотности определяются квадратами коэффициентов при атомных орбиталях, входящих в данную волновую функцию. Так,  $\psi_1$  имеет  $1/4s$ -плотности и по  $1/4$  на каждую из трех  $p$ -орбиталей, так что суммарная  $p$ -плотность равна  $3/4$ . Такое состояние будем называть  $sp^3$ -гибридом, применяя общее обозначение  $sp^n$  для гибрида, в котором отношение  $p$ - и  $s$ -плотностей равно  $n : 1$ .

Контурная диаграмма для одного из  $sp^3$ -гибридов приведена на рис. 8.3. Видно, что она имеет ярко выраженную пространственную направленность, причем направление наибольшей

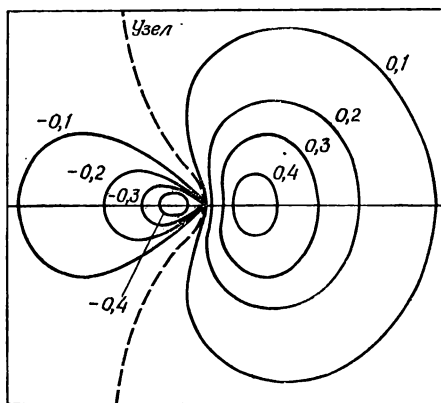


Рис. 8.3. Контуры гибридной  $sp$ -орбитали атома углерода.

амплитуды то же, что и для положительной доли результирующей  $p$ -орбитали в ее волновой функции. Например, комбинация

$$2p_x + 2p_y + 2p_z \quad (8.24)$$

представляет собой  $2p$ -орбиталь, имеющую ту же форму, что и составляющие ее компоненты, причем ее положительная доля направлена к точке с декартовыми координатами  $(1, 1, 1)$ . Таким образом, функция  $\psi_1$ , приведенная в выражении (8.23), представляет собой гибрид, максимальная плотность которого ориентирована в указанном выше направлении. Аналогичные аргументы применимы к каждой из четырех гибридных орбиталей (8.23), откуда можно сделать заключение, что эти орбитали ориентированы в направлении четырех вершин тетраэдра.

Связь между гибридными атомными орбиталями и теорией молекулярных орбиталей можно установить, сравнивая функции (8.23) и (8.20). С хорошей степенью точности эквивалентные орбитали (8.20) представляют собой линейные комбинации одной из  $sp^3$ -гибридных орбиталей атома углерода и орбитали атома водорода, в направлении которой она ориентирована. Отношение  $s:p$  не равно в точности  $1:3$ , так как в теории молекулярных орбиталей  $s$ - и  $p$ -орбитали в разной степени участвуют в образовании связывающих молекулярных орбиталей. Из рассмотрения волновых функций молекулярных орбиталей (8.17) видно, что  $2s$ -орбиталь вносит несколько больший вклад в связывающие орбитали, чем  $2p$ -орбиталь. Для разрыхляющих орбиталей имел бы место обратный случай.

В неэмпирическом методе молекулярных орбиталей будут получены одни и те же конечные результаты вне зависимости от того, взяты ли в качестве базиса гибридные орбитали или

атомные орбитали, поскольку гибридные орбитали сами являются линейными комбинациями атомных орбиталей. В приближенных или полуэмпирических вариантах метода молекулярных орбиталей расчет на основе указанных двух базисов может привести к различным результатам, если в процессе расчета отброшены некоторые из интегралов перекрывания или гамильтониановских интегралов. Если взять в качестве базиса при расчетах молекулы  $\text{CH}_4$  гибридные  $sp^3$ -орбитали и орбитали  $h_1 - h_4$ , приведенные на рис. 8.2, и затем пренебречь всеми членами, связывающими гибридную функцию с орбиталями атомов водорода, направленными в другую от нее сторону, например если пренебречь связью функции  $\psi_1$ , описываемой выражением (8.23), с функциями  $h_2$ ,  $h_3$  и  $h_4$ , то результирующие волновые функции будут представлять собой локализованные на связях орбитали, приближенно описывающие точные локализованные эквивалентные орбитали. Такие функции гораздо легче рассчитать, чем точные, и они оказываются очень полезными для качественного описания химической связи в больших молекулах.

Главная особенность гибридных орбиталей — их максимальная амплитуда в одном пространственном направлении, поэтому они идеально подходят для обсуждения химической связи в молекулах, где особенно важно исследование углов между связями. Так, в парафиновых углеводородах валентные углы при атоме углерода расположены тетраэдрически (равны  $109^\circ$ ). Поэтому естественно взять описанные выше гибридные  $sp^3$ -орбитали в качестве базиса при обсуждении химической связи в таких молекулах.

Ароматические или этиленовые углеводороды представляют собой плоские молекулы, для которых углы между связями составляют примерно  $120^\circ$ . Таким углом при атоме углерода соответствует базис гибридных  $sp^2$ -функций. Эти гибриды имеют  $1/3$

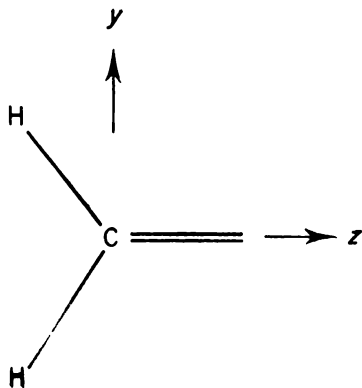


Рис. 8.4. Оси, использованные для гибридных  $sp^2$ -орбиталей атома углерода [определяемых формулами (8.26)] и представляющих собой подходящий базис для описания химической связи в алкенах или производных бензола. ось  $x$  перпендикулярна плоскости рисунка.



$s$ -плотности и  $2/3$   $p$ -плотности, их волновые функции соответственно имеют общий вид

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{3}} \cdot 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 2p, \quad (8.25)$$

причем максимальная амплитуда гибрида ориентирована в направлении положительной доли  $p$ -орбитали. Нетрудно найти явные выражения  $sp^2$ -гибридов через ориентированные вдоль координатных осей  $p$ -орбитали. Например, для осей, приведенных на рис. 8.4, волновые функции  $sp^2$ -гибридов имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (2s + \sqrt{2} \cdot 2p_z) / \sqrt{3}, \\ \psi_2 &= \left[ 2s + \sqrt{2} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2p_y - \frac{1}{2} \cdot 2p_z \right) \right] / \sqrt{3}, \\ \psi_3 &= \left[ 2s - \sqrt{2} \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 2p_y + \frac{1}{2} \cdot 2p_z \right) \right] / \sqrt{3}. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Заметим, что  $2p_x$ -орбиталь, нуль которой расположен в плоскости молекулы, не вносит вклада в эти гибриды.

Для линейных молекул (например, ацетилена) в базис обычно включают  $sp$ -гибриды, волновые функции которых имеют вид (предполагается, что ось  $z$  совпадает с молекулярной межъядерной осью)

$$\begin{aligned} \psi_1 &= (2s + 2p_z) / \sqrt{2}, \\ \psi_2 &= (2s - 2p_z) / \sqrt{2}. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Выше были рассмотрены часто упоминающиеся в химической литературе орбитали, которые можно было бы назвать *целыми гибридами*  $sp^n$ , но это не значит, что нельзя определить нецелые гибриды. Они полезны в случаях, когда углы между связями не равны точно 180, 120, или 109°. Таким образом, общий вид волновой функции для  $sp^n$ -гибрида, где  $n$  — целое или нецелое, есть

$$\psi = (2s + \sqrt{n} \cdot 2p) (1 + n)^{-1/2}. \quad (8.28)$$

Даже для молекулы типа ацетилена применение целых гибридов при обсуждении химической связи не оправдано качественно, так как нет причин полагать, что гибрид, «наилучший» для построения связи  $C\equiv N$ , будет иметь то же отношение  $s:p$ , что и гибрид для описания тройной углерод-углеродной связи. Расчеты по методу молекулярных орбиталей показывают, что  $2p_z$ -орбиталь углерода вносит больший, чем  $2s$ -орбиталь, вклад при образовании  $C\equiv N$ -связей, но меньший, чем  $2s$ -орбиталь, вклад при образовании  $C-C$ -связей в этой молекуле.

Проведенное обсуждение гибридных орбиталей было ограничено соединениями углерода, так как именно здесь эта концеп-

ция нашла наибольшее применение в химии. Обобщение на другие атомы и на другие орбитали не требует какого-либо расширения первоначальных представлений. Для набора из одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей можно построить максимум четыре линейно независимые функции и, следовательно, четыре гибридные орбитали. Если атом имеет более четырех направленных связей, как, например, атом серы в молекуле  $\text{SF}_6$ , то в гибридный базис следует включить наряду с  $s$ - и  $p$ -орбиталями также и  $d$ -орбитали. Функции  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$  дают шесть независимых и эквивалентных орбиталей, направленных к вершинам октаэдра. Такие орбитали называют  $sp^3d^2$ -гибридами.

Можно построить стандартные комбинации и для других правильных геометрических фигур, таких, как тригональная бипирамида (соответствующие гибридизации  $sp^3d$  или  $spd^3$ ). Однако интерес к этой области существенно уменьшился в последние годы, поскольку доминирующая роль в теории химической связи перешла от метода валентных схем к методу молекулярных орбиталей, и описание связи на основе представлений о гибридизации вне химии углерода встречается все реже.

Исключение составляет качественный подход к описанию геометрии молекул, впервые предложенный Седжвиком и Пауэллом в 1940 г. и впоследствии значительно расширенный Найхолом и Гиллеспи. Он будет рассмотрен в следующем разделе.

#### 8.4. Отталкивание электронных пар: геометрия молекул на основе подхода Седжвика — Пауэлла

При описании молекулы  $\text{CH}_4$  на основе эквивалентных орбиталей восемь валентных электронов имеют пространственные волновые функции  $\theta_1 - \theta_4$ , определяемые уравнениями (8.20), причем каждой пространственной функции соответствуют электроны со спинами  $\alpha$  и  $\beta$ . В широком смысле можно говорить о том, что на каждой эквивалентной орбитали находятся по два электрона, которые называют локализованными на связях электронными парами.

Электронную энергию молекулы можно разделить на четыре вклада: кинетическая энергия электронов, притяжение электронов к ядру, отталкивание между ядрами и электрон-электронное отталкивание. Были проведены неэмпирические расчеты молекулы  $\text{CH}_4$ , которые позволяют определить значения этих величин. Они приведены в табл. 8.2. Из данных таблицы следует, что хотя энергия притяжения электронов к ядру дает наибольший вклад, все величины важны и намного превышают энергию диссоциации связи  $\text{CH}$ , составляющую  $0,16E_{\text{H}}$ .

В любой модели, в которой электроны помещают на определенные орбитали, будь то молекулярные орбитали или эквивалентные орбитали, можно произвести дальнейшее подразделение этих энергий. В частности, можно рассчитать энергию отталкивания между электронами, находящимися на одной и той же орбитали и на разных орбиталях. Не удивительно, что последняя меньше для локализованных на связях эквивалентных орбиталей, чем для молекулярных орбиталей, и, как уже было

Таблица 8.2

**Результаты неэмпирических расчетов молекулы  $\text{CH}_4$  [2]**

Кинетическая энергия	40,1724
e — p-притяжение	—119,7670
p — p-отталкивание	13,3918
e — e-отталкивание	26,0205
<hr/>	
Сумма	—40,1823 $E_H$

отмечено ранее, минимизация этого члена дает наиболее общую процедуру для расчета локализованных эквивалентных орбиталей в тех случаях, когда это невозможно сделать на основе критерия симметрии.

Для молекулы  $\text{CH}_4$  отталкивание между двумя парами электронов, находящихся на разных локализованных на связях эквива-

лентных орбиталях, составляет примерно  $1,62 E_H$ , так что полная энергия отталкивания между парами валентных электронов составляет приблизительно  $6 \cdot 1,62 = 9,72 E_H$ .

Предположим, что нужно рассчитать энергию  $\text{CH}_4$  для другой ядерной конфигурации с тем же базисом атомных орбиталей. Полная энергия была бы менее отрицательна, и каждый из вкладов, приведенных в табл. 8.2, имел бы другое значение. Кроме того, изменился бы относительный вклад внутривалентного и межпарного электронного отталкивания. Интерес вызывает вопрос, можно ли выделить среди этих многочисленных вкладов в энергию какой-либо один, который играл бы доминирующую роль в определении наиболее стабильной ядерной конфигурации для  $\text{CH}_4$ . Седжвик и Пауэлл в 1940 г. предположили, что такой вклад существует и что это отталкивание между парами электронов валентной оболочки. Эта идея была развита Найхолмом и Гиллесли в целый набор правил, самое важное из которых можно сформулировать следующим образом:

«Пары электронов в валентной оболочке преимущественно занимают такое положение, чтобы находиться на максимальном расстоянии одна от другой».

Предположение Седжвика и Пауэлла находит определенное подтверждение в результатах неэмпирических расчетов, как можно видеть на примере молекулы  $\text{NH}_3$ . Эта молекула имеет форму пирамиды (углы между связями  $107^\circ$ ) и изоэлектронна

молекуле  $\text{CH}_4$ . Ее восемь валентных электронов можно также описать в терминах четырех локализованных пар. Отличие от случая  $\text{NH}_3$  заключается в том, что только три из них локализованы на связях, а четвертая представляет собой неподеленную пару электронов. Наглядно связь между рассматриваемыми молекулами можно представить таким образом, что из молекулы  $\text{CH}_4$  удаляется протон и взамен на центральном атоме появляется дополнительный положительный заряд. Если это происходит без существенных искажений электронной структуры, то четыре локализованные на связях пары электронов молекулы  $\text{CH}_4$  перейдут в три локализованные на связях пары  $\text{NH}_3$  плюс неподеленная пара, локализованная в области пространства, приближенно соответствующей четвертой вершине тетраэдра.

Эквивалентные орбитали были рассчитаны Калдор [3], исходящей из молекулярных орбиталей  $\text{NH}_3$  на основе критерия минимального отталкивания между парами. Это было сделано для пирамидальной, наиболее стабильной по спектроскопическим данным конфигурации молекулы  $\text{NH}_3$ , а также для плоской конфигурации. Калдор нашла, что отталкивание между электронными парами возрастает при переходе от пирамидальной конфигурации к плоской на величину, изменяющуюся в пределах  $0,24E_{\text{H}} - 0,44E_{\text{H}}$  в зависимости от типа взятых для расчета молекулярных орбиталей. Большая часть этого увеличения обусловлена усилением отталкивания между неподеленной парой и тремя локализованными на связях парами.

Несмотря на то что найденное в этих расчетах увеличение энергии может показаться незначительным, оно намного больше, чем увеличение полной энергии при переходе от пирамидальной конфигурации к плоской, равное всего  $0,01E_{\text{H}}$  или  $25 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Таким образом, изменение энергии отталкивания пар значительно больше, чем изменение полной энергии, и хотя оно, несомненно, дает важный вклад, это увеличение должно в основном компенсироваться изменениями других слагаемых. Следует ли принимать гипотезу Седжвика — Пауэлла в том отношении, что достаточно учитывать лишь этот единственный член, — вопрос спорный. Нет сомнения, что гипотеза Седжвика — Пауэлла в той форме, в какой она была развита Найхолмом и Гиллесли, дает простой и мощный способ объяснения формы многих молекул. В этой теории первый шаг состоит в том, чтобы определить число пар валентных электронов, связанных с данным атомом. Его находят из классической валентной структуры приписыванием по одной электронной паре каждой простой связи и добавлением числа электронов неподеленных пар. Выше уже было упомянуто, что молекулы  $\text{CH}_4$  и  $\text{NH}_3$  имеют по четыре электронные пары. То же число пар имеет изоэлектронная им молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Структура всех этих молекул определяется тетраэдриче-

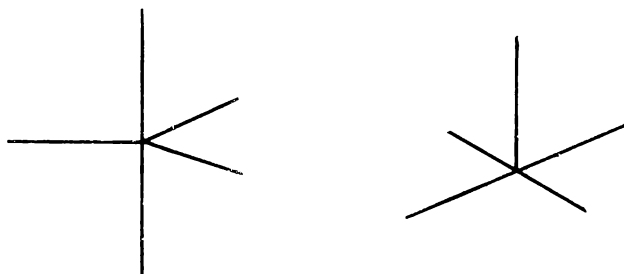


Рис. 8.5. Тригональная бипирамидальная и плоская квадратная конфигурации для пяти электронных пар.

Тригональная бипирамида имеет более низкую энергию отталкивания между парами.

ской ориентацией электронных пар при центральном атоме, и, следовательно, в первом приближении углы между связями для них должны быть равны  $109^\circ$ .

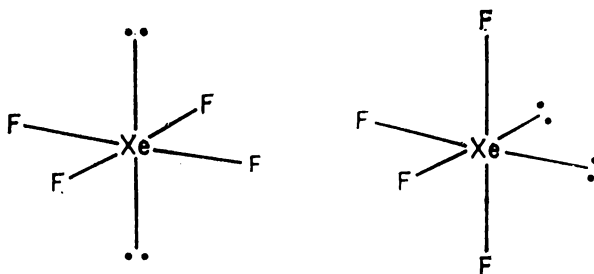
Пространственные конфигурации электронных пар (от двух до шести), соответствующие минимуму энергии, приведены в табл. 8.3. Единственная из них, которая не столь очевидна, — это тригональная бипирамида. Второе вероятное распределение для пяти электронных пар, фактически лишь чуть менее энергетически благоприятное, — это четырехгранная пирамида (рис. 8.5).

Таблица 8.3

Конфигурации электронных пар,  
соответствующие минимуму энергии

Число пар	Конфигурация
2	Линейная
3	Равносторонний треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр

Примерами молекул с шестью электронными парами при центральном атоме являются соединения  $\text{SF}_6$ ,  $\text{IF}_5$  и  $\text{XeF}_4$ . Шесть валентных электронов серы, и по одному электрону от каждого атома фтора, образуют в  $\text{SF}_6$  шесть простых связей SF. В  $\text{IF}_5$  только пять из семи валентных электронов иода идут на образование простых связей, остальные два электрона составляют неподеленную пару. В  $\text{XeF}_4$  четыре из восьми валентных электронов Xe идут на образование связей, четыре другие составляют две неподеленные пары.

Рис. 8.6. Возможные структуры для  $\text{XeF}_4$ .

Квадратная плоская конфигурация находится в согласии с экспериментом.

Приведенное выше первое правило, касающееся отталкивания между парами, не позволяет определить геометрию молекулы  $\text{XeF}_4$ . Из рис. 8.6 следует, что с октаэдрическим распределением шести электронных пар согласуются две пространственные конфигурации атомов фтора. Поэтому необходимо привлечь второе правило, согласно которому величина отталкивания между электронными парами уменьшается в следующем порядке:

неподеленная пара — неподеленная пара > неподеленная пара — связывающая пара > связывающая пара — связывающая пара

$$(lp - lp > lp - bp > bp - bp).$$

Вследствие этого правила неподеленные пары стремятся разойтись настолько, насколько это возможно, и в  $\text{XeF}_4$  они будут занимать *транс*-положения. Молекула  $\text{XeF}_4$  должна поэтому иметь плоскую квадратную структуру, что и подтверждается экспериментом.

Порядок величин энергий отталкивания, определяемый вторым правилом, дает объяснение различий в углах между связями в изоэлектронных молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти углы равны  $109,5^\circ$ ,  $107,3^\circ$  и  $104,5^\circ$  соответственно. В  $\text{NH}_3$ , например, искажение молекулы, состоящее в уменьшении валентных углов  $\text{HNNH}$ , приведет к

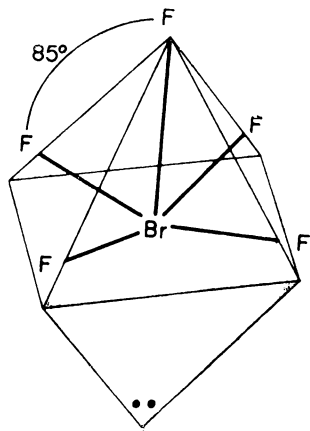
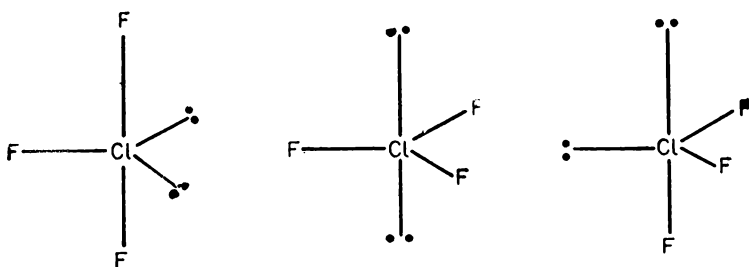


Рис. 8.7. Структура  $\text{BrF}_5$ , демонстрирующая уменьшение угла  $\text{FBBrF}$ , обусловленное отталкиванием: неподеленная пара — связывающая пара.

Рис. 8.8. Возможные структуры для  $\text{ClF}_3$ .

Т-образная структура (слева) находится в согласии с экспериментом.

уменьшению  $\text{lp} - \text{bp}$ -отталкивания ценой увеличения  $\text{bp} - \text{bp}$ -отталкивания. Аналогичное искажение в  $\text{H}_2\text{O}$  также уменьшит  $\text{lp} - \text{lp}$ -отталкивание. На основе этого правила можно также объяснить, почему в соединении с шестью электронными парами ( $\text{BrF}_5$ ) атом брома находится ниже плоскости четырех атомов фтора, как это показано на рис. 8.7.

Даже с учетом второго правила, определяющего отталкивание между электронными парами, конфигурации молекул с пятью электронными парами остаются неопределенными. Так, в  $\text{ClF}_3$  три из семи валентных электронов хлора образуют связи  $\text{Cl} - \text{F}$ , а остальные дают две неподеленные пары. Если бы единственным критерием была минимизация  $\text{lp} - \text{lp}$ -отталкивания, то две неподеленные пары должны были бы занимать полярные положения в тригональной бипирамиде и молекула  $\text{ClF}_3$  имела бы структуру плоского равностороннего треугольника (симметрии  $D_{3h}$ ). Однако во всех соединениях, содержащих пять пар валентных электронов, неподеленные пары занимают экваториальные положения, как это показано на рис. 8.8. Так, молекула  $\text{ClF}_3$  имеет примерно Т-образную форму. Отсюда заключаем, что в этом случае шесть отталкивательных  $\text{lp} - \text{bp}$ -взаимодействий оказывают большее влияние, чем одно отталкивательное  $\text{lp} - \text{lp}$ -взаимодействие.

Для большего числа ( $> 6$ ) электронных пар известно гораздо меньше данных, на которых можно было бы проверить

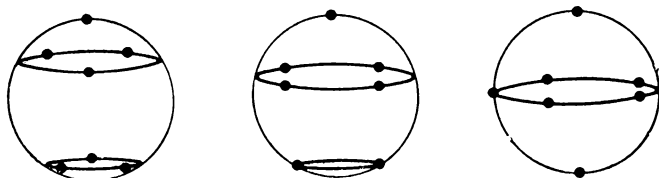


Рис. 8.9. Возможные конфигурации для семи электронных пар. Известны примеры всех трех структур.

правила Найхолма — Гиллесли. Как и в случае пяти пар, здесь существует несколько распределений электронных пар, имеющих приблизительно одну и ту же энергию. Для семи электронных пар известны примеры для каждой из геометрических конфигураций, приведенных на рис. 8.9.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Pitzer R. M.*, J. Chem. Phys., **46**, 4871 (1971).
2. *Snyder L. C.*, *Basch H.*, Molecular Wave Functions and Properties, Wiley-Interscience, New York, 1972.
3. *Kaldor U.*, J. Chem. Phys., **46**, 1981 (1967).



## Модель независимых электронов

### 9.1. Гамильтонианы невзаимодействующих электронов

В гл. 6 было показано, что важный этап при проведении расчетов по методу МО ЛКАО составляет расчет гамильтониановских интегралов и интегралов перекрывания, входящих в секулярное уравнение (6.74). При обсуждении как атомных (разд. 3.4), так и молекулярных орбиталей (разд. 6.1) было отмечено, что гамильтониан содержит член, учитывающий усредненное отталкивание электрона всеми другими электронами в молекуле.

При обсуждении молекулярных орбиталей LiH и HF (разд. 6.4) это отталкивание было учтено в одном случае на основе неэмпирического расчета, во втором — путем эмпирической подгонки орбитальных энергий.

Теория МО без учета электронного отталкивания весьма проста в вычислительном отношении, поскольку в этом случае гамильтониан состоит только из кинетической энергии, притяжения электронов к ядру и членов, описывающих ядерно-ядерное отталкивание, и гамильтониановские интегралы можно вычислять довольно просто. К этому типу относится гамильтониан (6.24) для  $\text{H}_2^+$ . Явные выражения для соответствующих интегралов были даны в уравнениях (6.25)—(6.27). И только тогда, когда в рассмотрение включают члены, описывающие электронное отталкивание, гамильтониановские интегралы надо вычислять при помощи итерационной процедуры, как в методе ССП, описанном в разд. 3.4, причем расчеты становятся очень сложными. Именно вследствие этих вычислительных трудностей в годы перед появлением больших ЭВМ большинство расчетов по методу МО основывалось на модели, в которой электронное отталкивание в гамильтониан явно не включали. Такие модели называют *моделями независимых электронов*.

Модель независимых электронов характеризуется не столько пренебрежением электронным отталкиванием, сколько предположением, что вклады от этого члена в гамильтониановские интегралы независимы от конечного электронного распределения в молекуле. Другими словами, можно рассчитать гамильтониановские интегралы, или выбрать для них эмпирические значения, безотносительно к конечным результатам расчетов. Поэтому в

расчетах на основе модели независимых электронов итерационная процедура ССП отсутствует.

Ясно, что модель независимых электронов будет удовлетворительна только при условии, что можно заранее оценить окончательное электронное распределение в молекуле. Эта модель никогда особенно не подходила для комплексов переходных металлов, поскольку исходя из экспериментальных данных нелегко предсказать электронное распределение в таких молекулах и оно значительно меняется при переходе от одной молекулы к другой. Большое число данных свидетельствует, что для многих углеводородов отдельные атомы не обладают большим полным зарядом, и применение модели независимых электронов в этом случае, как будет видно, приводит к результатам, согласующимся с экспериментом.

Большинство расчетов в модели независимых электронов носит полуэмпирический, а не *ab initio* характер, т. е. для определения гамильтониановских интегралов привлекают экспериментальные данные. Поскольку для успеха эмпирической теории необходимо, чтобы выход предсказанных результатов превышал объем заложенных в нее подгоночных параметров, наиболее целесообразно применять такую теорию для рассмотрения сразу большого класса молекул с общим набором параметров. Вследствие низкой полярности связей именно такой класс образуют углеводороды. В противоположность этому нельзя ожидать, что гамильтониановский интеграл

$$\int \phi_{1s} \mathcal{H} \phi_{1s} dv, \quad (9.1)$$

где  $\phi_{1s}$  —  $1s$ -орбиталь водорода, будет иметь одно и то же значение для соединений  $\text{LiH}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{HF}$ , так как известно, что заряд на водороде очень сильно различается в этих трех молекулах.

Исходной точкой во всех МО-расчетах является ЛКАО-разложение

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n. \quad (9.2)$$

Ранее было показано, что подстановка этого разложения в уравнение Шрёдингера приводит к [уравнению (6.73)]

$$\sum_n c_n (\mathcal{H} - E) \phi_n = 0. \quad (9.3)$$

Если умножить это уравнение последовательно на каждую из базисных функций и проинтегрировать, то получим секулярные уравнения, по одному для каждого значения  $m$  [уравнение (6.74)]

$$\sum_n c_n (H_{mn} - ES_{mn}) = 0, \quad (9.4)$$

где  $S_{mn}$  и  $H_{mn}$  определяются соответственно формулами (6.48) и (6.51). Энергии орбиталей находят приравниванием нулю секулярного детерминанта, т. е. из уравнения

$$|H_{mn} - ES_{mn}| = 0. \quad (9.5)$$

Каждое решение этого уравнения  $E$  можно подставить в (9.3), с тем чтобы получить с точностью до нормировочного множителя коэффициенты  $c_n$ .

Величину  $S_{mn}$  ( $m \neq n$ ) называют *интегралом перекрывания*. Как показано в гл. 6, этот интеграл играет важную роль в теории валентности. Ввиду этого может показаться удивительным, что теория независимых электронов, развитая Хюккелем и весьма успешная в интерпретации свойств органических молекул, основана на предположении (или приближении), что все интегралы перекрывания равны нулю. Другими словами, предполагается, что секулярный детерминант имеет вид

$$|H_{mn} - E\delta_{mn}| = 0, \quad (9.6)$$

где  $\delta_{mn}$  — символ Кронекера, введенный в уравнении (6.35) для определения условия ортогональности.

Предположение о нулевом перекрывании может быть обосновано тем соображением, что всегда можно взять линейные комбинации  $\phi$ , образующие ортогональный базисный набор, члены которого находятся в однозначном соответствии с первоначальным базисом  $\phi$ . Поскольку интегралы должны определяться эмпирически, предположение о нулевом перекрывании означает, что интегралы в действительности относятся к ортогональному базису, для которого нулевое перекрывание является точным.

Интегралы, входящие в уравнение (9.5), принадлежат к двум типам: интегралы, находящиеся на диагонали детерминанта,  $H_{mm}$ , и находящиеся вне диагонали,  $H_{mn}$  ( $m \neq n$ ). Диагональные члены обычно называют *кулоновскими интегралами* и обозначают  $\alpha_{mm}$ , или просто  $\alpha$ , если имеется только один тип орбиталей. Недиагональные члены называют *резонансными интегралами* и обозначают  $\beta_{mn}$ , или просто  $\beta$ , если имеется только один тип таких интегралов. Оба термина сложились исторически и несколько устарели, однако в данной книге авторы придерживаются этой терминологии, так как она общепринята.

Конкретный способ рассмотрения кулоновских и резонансных интегралов как эмпирических параметров в теории независимых электронов зависит от типа рассматриваемой молекулы. Простейшая из всех этих теорий развита Хюккелем, она особенно подходит для описания плоских ненасыщенных углеводородов. В теории Хюккеля все орбитали одного типа имеют одинаковую энергию. В дополнение к пренебрежению интегралами перекрывания в этой теории пренебрегают всеми резонансными интегра-

лами  $H_{mn}$ , если только две орбитали  $\phi_m$  и  $\phi_n$  не принадлежат атомам, непосредственно связанным между собой, ( $m \rightarrow n$ ). В этом случае им приписывают постоянное значение  $\beta$ . Кулоновский интеграл  $H_{mm}$  записывают как  $\alpha$ .

Можно проиллюстрировать метод, рассмотрев гомоядерную двухатомную молекулу, например  $H_2$ . Если обозначить атомы индексами  $a$  и  $b$ , то секулярные уравнения (9.4) с учетом предположения о нулевом перекрывании примут вид

$$\text{для } m = a, \quad c_a(\alpha - E) + c_b\beta = 0, \quad (9.7)$$

$$\text{для } m = b, \quad c_a\beta + c_b(\alpha - E) = 0, \quad (9.8)$$

$$\text{где } \alpha = H_{aa} = H_{bb}, \quad (9.9)$$

$$\beta = H_{ab} = H_{ba}, \quad (9.10)$$

$$S_{ab} = S_{ba} = 0. \quad (9.11)$$

Уравнения (9.7) и (9.8) имеют нетривиальное решение, только если детерминант из коэффициентов равен нулю

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (9.12)$$

что после разложения дает квадратичное уравнение, корни которого равны

$$E = \alpha \pm \beta. \quad (9.13)$$

Следовательно, на основе (9.6) имеем две молекулярные орбитали с энергиями  $E = \alpha + \beta$  и  $E = \alpha - \beta$ . Значения коэффициентов можно определить, подставляя  $E = \alpha \pm \beta$  в секулярные уравнения (9.7) — (9.8). В результате получим

$$c_a = \pm c_b. \quad (9.14)$$

Чтобы определить абсолютные значения коэффициентов, нужно применить условие нормировки.

Ненормированные функции имеют вид

$$\psi = c_a(\phi_a \pm \phi_b). \quad (9.15)$$

и налагается требование, чтобы

$$\int \psi^2 dv = c_a^2 \int (\phi_a^2 \pm 2\phi_a\phi_b + \phi_b^2) dv = 1. \quad (9.16)$$

Вследствие предположения о нулевом перекрывании (9.11) условие (9.16) в обоих случаях принимает вид

$$2c_a^2 = 1; \quad c_a = 1/\sqrt{2}. \quad (9.17)$$

Это общий результат в модели нулевого перекрывания: для нормировки функции сумма квадратов коэффициентов должна быть равна единице

$$\sum_n c_n^2 = 1. \quad (9.18)$$

Объединяя выражения (9.13) и (9.16), имеем следующие два решения:

$$\begin{aligned} \psi_2 &= \sqrt{1/2} (\phi_a - \phi_b), & E_2 &= \alpha - \beta, \\ \psi_1 &= \sqrt{1/2} (\phi_a + \phi_b), & E_1 &= \alpha + \beta. \end{aligned} \quad (9.19)$$

Полученные волновые функции можно сравнить с решениями, приведенными в (6.18) и (6.19). Видно, что если принять  $S_{ab}=0$ , то  $\psi_1 = \psi_g$ ,  $\psi_2 = \psi_u$ . Аналогично с учетом упрощений (9.9) — (9.11) получим, что энергии тождественны приведенным в уравнении (6.23). По аналогии с результатами неэмпирических расчетов заключаем, что величина  $\beta$  должна быть отрицательной, так что  $\psi_1(\psi_g)$  — связывающая, а  $\psi_2(\psi_u)$  — разрыхляющая орбитали. Общий вид этих орбиталей дан на рис. 6.1.

В приведенных выше выкладках наиболее важно то, что волновые функции и алгебраические выражения для энергий получены без проведения каких-либо вычислений интегралов  $\alpha$  и  $\beta$ . Поэтому рассматриваемая теория имеет структуру, идеальную для эмпирической модели, так как параметры можно выбрать путем подгонки под экспериментальные данные уже *после* проведения расчетов.

## 9.2. Теория $\pi$ -электронов Хюккеля

В этом разделе будут рассмотрены молекулярные орбитали плоских ненасыщенных углеводородов, таких, как этилен и бензол. Так как это плоские молекулы, то, применив правила теории групп, изложенные в гл. 7, можно подразделить молекулярные орбитали на два класса: симметричные по отношению к отражению в плоскости молекулы и антисимметричные.

Если выбрать оси для молекулы этилена так, как это показано на рис. 9.1, то  $1s$ -орбитали атомов водорода и  $2s$ -,  $2p_y$ - и  $2p_z$ -орбитали углерода останутся неизменными при отражении в плоскости  $yz$ . Можно скомбинировать их в молекулярные орбитали, которые также обладают этим свойством и которые по традиции называются  $\sigma$ -орбиталями, так как их пространственные характеристики аналогичны характеристикам  $\sigma$ -орбиталей двухатомных молекул, показанных на рис. 6.4. Набор заполненных молекулярных  $\sigma$ -орбиталей можно преобразовать в локализованные на связях эквивалентные орбитали, как об этом сказано в разд. 8.2. В этом случае их можно аппроксимировать линейными комбинациями  $1s$ -орбиталей атомов водорода и  $sp^2$ -

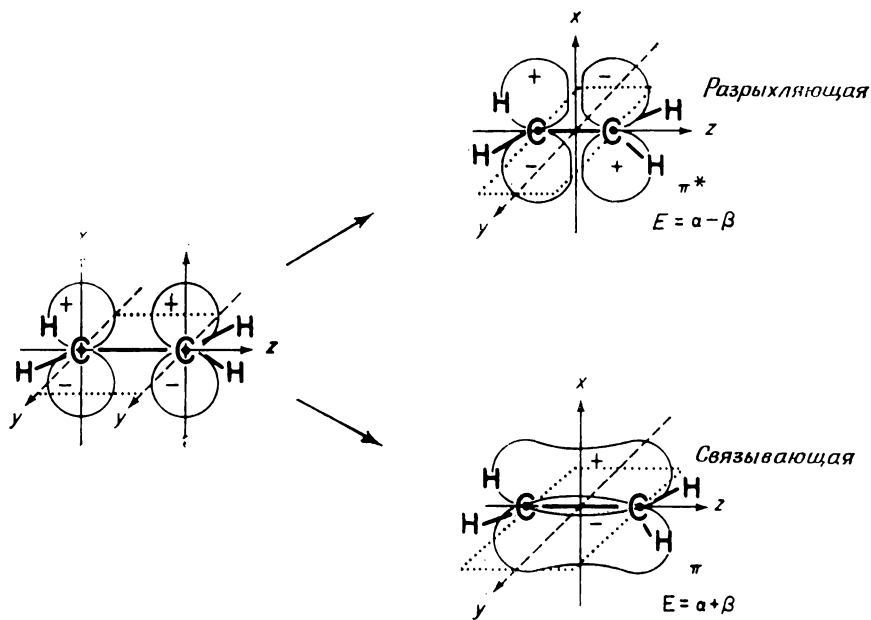


Рис. 9.1. Хюккелевские молекулярные  $\pi$ -орбитали этилена.

гибридов атома углерода, волновые функции которых даются выражением (8.22).

Для всех плоских ненасыщенных углеводородов имеется набор связывающих  $\sigma$ -орбиталей этого типа, локализуемых и имеющих характеристики, сходные с характеристиками молекулярных орбиталей насыщенных углеводородов, таких, как этан. Это сильно связывающие орбитали, соответствующие потенциалы ионизации превышают 11 эВ. Очень большая энергия связи  $\sigma$ -электронов делает насыщенные углеводороды прозрачными для ультрафиолетового излучения с длиной волны больше 2000 Å, поскольку возбуждение электронов из связывающих орбиталей на разрыхляющие требует большей энергии, чем несет квант этого излучения. Отсутствие сродства насыщенных углеводородов к обычным полярным реагентам является еще одним свидетельством большой энергии связи электронов в этих молекулах.

Только  $2p_x$ -орбитали каждого атома углерода антисимметричны по отношению к отражению в плоскости молекулы ( $yz$ ) этилена. Они комбинируют с образованием молекулярных орбиталей, также антисимметричных по отношению к отражению и называемых  $\pi$ -орбиталями, снова по той причине, что их пространственные характеристики аналогичны характеристикам  $\pi$ -

орбиталей двухатомных молекул, приведенных на рис. 6.4. Однако  $\pi$ -орбитали двухатомных молекул встречаются вырожденными парами  $\pi(x)$  и  $\pi(y)$ , в то время как для плоских молекул типа этилена эквивалентность осей  $x$  и  $y$  отсутствует. В этилене  $\pi$ -орбитали принадлежат только к  $\pi(x)$ -типу, так что применение символа  $\pi$ , первоначально обозначавшего угловой момент орбиталей двухатомных молекул, не совсем оправдано для молекул типа этилена, однако эта символика в настоящее время принята для любых ненасыщенных молекул.

Потенциалы ионизации  $\pi$ -электронов меньше аналогичных величин для  $\sigma$ -электронов и в больших молекулах ароматических углеводородов могут не превышать 6 эВ. Именно низкая энергия возбуждения со связывающей  $\pi$ -орбитали на разрыхляющую молекулярную  $\pi^*$ -орбиталь ответственна за поглощение этими соединениями в видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра. Более того, сравнительно слабая связь  $\pi$ -электронов ненасыщенных углеводородов является причиной их большей реакционной способности по сравнению с насыщенными углеводородами. Многие интересные физические и химические свойства ненасыщенных углеводородов обусловлены наличием  $\pi$ -электронов, и теория  $\pi$ -электронов Хюккеля основана на предположении, что при объяснении различий между такими молекулами (например, этиленом и бензолом) можно большей частью игнорировать  $\sigma$ -орбитали. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать только молекулярные орбитали, получающиеся из атомных  $2p_x$ -орбиталей каждого ненасыщенного атома углерода.

Рассмотрение  $\pi$ -орбиталей этилена на основе теории Хюккеля следует в точности той же схеме, что и в разд. 9.1 для молекулы  $H_2$ . Волновые функции и энергии даются уравнениями (9.19), где  $\phi$  в рассматриваемом случае представляет собой  $2p$ -орбиталь атома углерода, а не  $1s$ -орбиталь атомов водорода. Взаимосвязь между атомными и молекулярными орбиталями иллюстрирует рис. 9.1. Такие рисунки служат для того, чтобы показать положения узлов и относительные знаки волновой функции; они не предназначены для точного воспроизведения «формы» функций.

Ценность подхода Хюккеля к сопряженным молекулам иллюстрирует пример бутадиена (рис. 9.2). Общий вид секуляр-

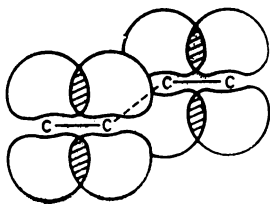


Рис. 9.2. Перекрывание  $2p_x$ -орбиталей атомов углерода в бутадиене.

ного уравнения в методе Хюккеля следующий:

$$c_m(\alpha - E) + \sum_{n \rightarrow m} c_n \beta = 0, \quad (9.20)$$

где  $\sum_{n \rightarrow m}$  означает сумму по всем центрам  $n$ , связанным химической связью с  $m$ . Деля эти уравнения на  $\beta$  и вводя параметр

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}, \quad (9.21)$$

можно записать общее уравнение как

$$xc_m + \sum_{n \rightarrow m} c_n = 0. \quad (9.22)$$

Если четыре атомные  $2p_x$ -орбитали в бутadiене обозначить  $\phi_a$ ,  $\phi_b$ ,  $\phi_c$  и  $\phi_d$ , то четыре секулярных уравнения для бутadiена примут вид

$$m=a \quad xc_a + c_b = 0, \quad (9.23)$$

$$m=b \quad c_a + xc_b + c_c = 0, \quad (9.24)$$

$$m=c \quad c_b + xc_c + c_d = 0, \quad (9.25)$$

$$m=d \quad c_c + xc_d = 0 \quad (9.26)$$

и секулярный детерминант

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (9.27)$$

Разложение детерминанта приводит к полиному

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0, \quad (9.28)$$

корни которого

$$x = \pm \left( \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} \right)^{1/2} = \pm 0,62; \pm 1,62. \quad (9.29)$$

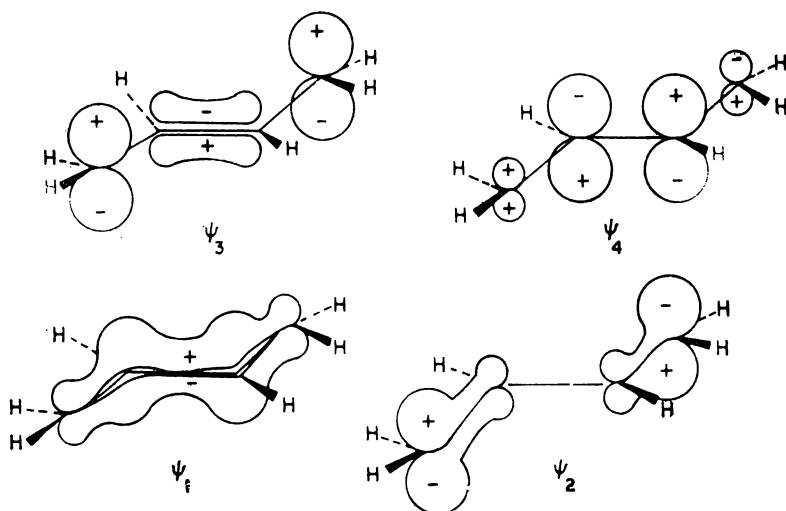
Взяв решение  $x = -1,62$  и подставляя его в секулярные уравнения, получим

$$\text{из (9.23)} \quad c_b = 1,62c_a,$$

$$\text{из (9.24)} \quad c_c = -c_a + 1,62c_b = 1,62c_a,$$

$$\text{из (9.26)} \quad c_d = 1,62c_c; \quad \text{т. е. } c_a = c_d.$$



Рис. 9.3. Хюккелевские  $\pi$ -орбитали бутадиена.

Условие нормировки в модели нулевого перекрытия, согласно (9.18), есть

$$c_a^2 + c_b^2 + c_c^2 + c_d^2 = 1, \quad (9.30)$$

откуда

$$c_a = \pm 0,37. \quad (9.31)$$

Выбрав положительное решение (общий знак волновой функции несуществен), получим волновую функцию

$$\psi_1 = 0,37\phi_a + 0,60\phi_b + 0,60\phi_c + 0,37\phi_d, \quad (9.32)$$

энергия которой [согласно (9.21)] равна

$$E_1 = \alpha + 1,62\beta. \quad (9.33)$$

Аналогичным образом, отыскав остальные три решения, получим три другие молекулярные орбитали:

$$\psi_2 = 0,60\phi_a + 0,37\phi_b - 0,37\phi_c - 0,60\phi_d; \quad E_2 = \alpha + 0,62\beta, \quad (9.34a)$$

$$\psi_3 = 0,60\phi_a - 0,37\phi_b - 0,37\phi_c + 0,60\phi_d; \quad E_3 = \alpha - 0,62\beta, \quad (9.34b)$$

$$\psi_4 = 0,37\phi_a - 0,60\phi_b + 0,60\phi_c - 0,37\phi_d; \quad E_4 = \alpha - 1,62\beta. \quad (9.34b)$$

Все четыре орбитали схематически приведены на рис. 9.3.

В разд. 9.1 было показано, что величина  $\beta$  отрицательна, так что энергия увеличивается при переходе от  $\psi_1$  к  $\psi_4$ . Энергии для

$\psi_1$  и  $\psi_2$  меньше  $\alpha$ , так что это связывающие орбитали, энергии для  $\psi_3$  и  $\psi_4$  больше  $\alpha$  — это разрыхляющие орбитали. Отметим, что энергия орбиталей возрастает с увеличением числа изменений знаков орбитали вдоль углеродной цепи.

В нейтральной молекуле бутадиена каждый атом углерода вносит один электрон (с атомной  $2p_x$ -орбитали) в молекулярные  $\pi$ -орбитали. В основном состоянии эти электроны займут попарно (с противоположными спинами) две связывающие орбитали. Сумма орбитальных энергий этих четырех электронов [согласно уравнениям (9.33) и (9.34)] есть

$$2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta. \quad (9.35)$$

Это и составит полную энергию  $\pi$ -электронов, если пренебречь взаимным влиянием электронов (как в модели независимых электронов). Для сравнения укажем, что энергия четырех  $\pi$ -электронов на орбиталях двух изолированных молекул этилена равна  $4\alpha + 4\beta$ , так что разность  $0,48\beta$ , представляющая собой отрицательную величину, характеризует дополнительную стабилизацию, обусловленную дальнейшей делокализацией  $\pi$ -электронов по четырем углеродным центрам вместо делокализации по двум изолированным парам.

Ароматические соединения, например бензол, представляют собой наиболее важный класс молекул, в которых делокализация  $\pi$ -электронов определяет химическую реакционную способность. Бензол можно рассмотреть точно так же, как и бутадиен. Имеется набор молекулярных  $\sigma$ -орбиталей, образованных из шести наборов гибридных  $sp^2$ -орбиталей атомов углерода и шести  $1s$ -орбиталей атомов водорода, симметричных по отношению к отражению в плоскости молекулы. Затем из шести  $2p_x$ -орбиталей атомов углерода строят  $\pi$ -орбитали, антисимметричные по отношению к отражению в плоскости молекулы, как показано на рис. 9.4.

Высокая симметрия молекулы бензола позволяет определить вид молекулярных  $\pi$ -орбиталей, не решая непосредственно секкулярных уравнений. Но чтобы подчеркнуть роль прямого

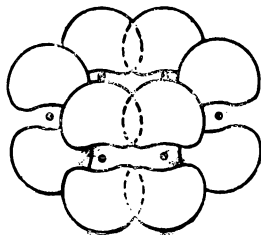


Рис. 9.4.  $2p_x$ -Орбитали атомов углерода в бензоле, образующие хюккелевские  $\pi$ -орбитали.

подхода, приведем секулярный детерминант, имеющий вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

После разложения этот детерминант дает уравнение

$$x^6 + 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0, \quad (9.36)$$

которое можно факторизовать, что приводит к шести решениям, четыре из них образуют две тождественные пары:

$$x = -2, \quad x = -1, \quad x = -1, \quad x = +1, \quad x = +1, \quad x = +2. \quad (9.37)$$

Наличие двух пар решений ( $x = -1$ ) и ( $x = +1$ ) означает, что имеются две пары вырожденных орбиталей. Это приводит к неопределенности при вычислении коэффициентов, поскольку, как показывают формулы (7.20)—(7.24), для вырожденных орбиталей не существует единственного набора коэффициентов. Удобный набор коэффициентов дается равенствами (9.38)—(9.43); как и ранее, функции расположены в порядке увеличения энергии:

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{1}{6}} (\phi_a + \phi_b + \phi_c + \phi_d + \phi_e + \phi_f); \quad E_1 = \alpha + 2\beta, \quad (9.38)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\phi_a + \phi_b - \phi_d - \phi_e); \quad E_2 = \alpha + \beta, \quad (9.39)$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{1}{12}} (\phi_a - \phi_b - 2\phi_c - \phi_d + \phi_e - 2\phi_f); \quad E_3 = \alpha + \beta, \quad (9.40)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\phi_a - \phi_b + \phi_d - \phi_e); \quad E_4 = \alpha - \beta, \quad (9.41)$$

$$\psi_5 = \sqrt{\frac{1}{12}} (\phi_a + \phi_b - 2\phi_c + \phi_d + \phi_e - 2\phi_f); \quad E_5 = \alpha - \beta, \quad (9.42)$$

$$\psi_6 = \sqrt{\frac{1}{6}} (\phi_a - \phi_b + \phi_c - \phi_d + \phi_e - \phi_f); \quad E_6 = \alpha - 2\beta. \quad (9.43)$$

Полная энергия  $\pi$ -электронов для основного состояния бензола в модели независимых электронов дается суммой энергий шести электронов, по два на каждой орбитали  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  и  $\psi_3$ .

$$2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta. \quad (9.44)$$

Сопоставление этой величины с энергией трех локализованных  $\pi$ -связей ( $6\alpha + 6\beta$ ) указывает на очень большую энергию делокализации ( $2\beta$ ) в молекуле бензола. Значительная стабилизация объясняет относительную химическую инертность бензола. Так, он не реагирует с раствором брома или перманганатом калия при комнатной температуре, тогда как этилен очень быстро реагирует с тем и другим.

### 9.3. Плотности заряда и порядки связей

Для теоретического описания многих типов реакций механистические теории органической химии оперируют величиной разностей плотностей заряда. Электрон на орбитали  $\psi_r = \sum c_{rm} \phi_m$  имеет распределение плотности  $\sum_m c_{rm}^2 \phi_m^2$  (пренебрегая вкладом плотности перекрывания, такими, как  $\phi_m \phi_n$ ). Таким образом, можно определить плотность заряда  $\pi$ -электронов  $q_m$  на атоме  $m$  следующим образом:

$$q_m = \sum_r n_r c_{rm}^2, \quad (9.45)$$

где  $c_{rm}$  — коэффициент базисной орбитали  $\phi_m$  в молекулярной орбитали  $\psi_r$ ; суммирование производят по всем  $\pi$ -орбиталям с  $n_r$  электронами на каждой из них ( $n_r = 0, 1, 2$ ). Для основного состояния бутadiена  $n_r = 2$  для двух заполненных связывающих орбиталей и  $n_r = 0$  для разрыхляющих орбиталей, так что зарядовые плотности на атомах  $a$  и  $b$  равны

$$q_a = 2c_{1a}^2 + 2c_{2a}^2 = 2(0,37)^2 + 2(0,60)^2 = 1,00, \quad (9.46)$$

$$q_b = 2c_{1b}^2 + 2c_{2b}^2 = 2(0,60)^2 + 2(0,37)^2 = 1,00. \quad (9.47)$$

На основании соображений симметрии можно убедиться, что  $q_a = q_d$  и  $q_b = q_c$ . Таким образом, в бутadiене  $\pi$ -электронная плотность на каждом атоме равна единице. Рассмотрение орбиталей (9.38) — (9.43) показывает, что то же справедливо и для всех атомов углерода в бензоле, например

$$q_a = 2\left(\sqrt{\frac{1}{6}}\right)^2 + 2\left(\sqrt{\frac{1}{12}}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1. \quad (9.48)$$

Для интерпретации многих явлений в органической химии желательно иметь оценку величины вклада двойной связи в реальную связь, соединяющую два атома. По аналогии с плотностью заряда на атоме  $m$  можно следующим образом определить порядок  $\pi$ -электронной связи между атомами  $m$  и  $n$ :

$$p_{mn} = \sum_r n_r c_{rm} c_{rn}. \quad (9.49)$$

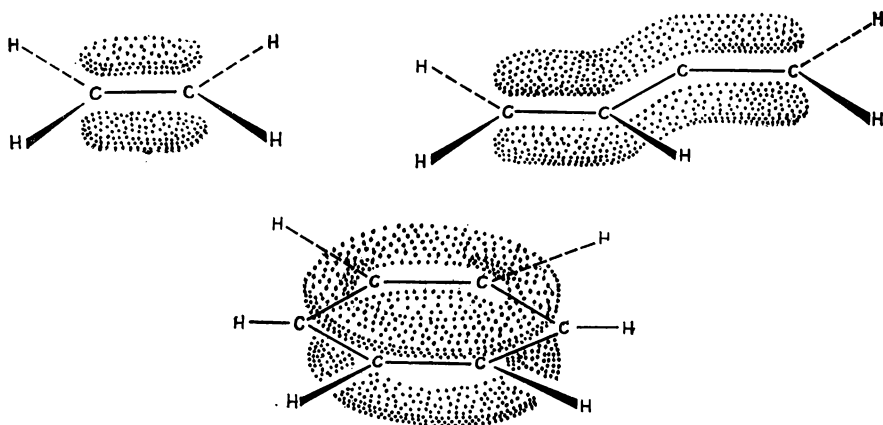


Рис. 9.5. Общая картина  $\pi$ -связей в этилене, бутадиене и бензоле.

Для этилена два электрона на связывающей  $\pi$ -орбитали с волновой функцией (9.20) дают порядок связи

$$2 \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{1}{2}} = 1. \quad (9.50)$$

Для бутадиена имеем

$$p_{ab} = 2c_{1a}c_{1b} + 2c_{2a}c_{2b} = 0,89, \quad (9.51)$$

и

$$p_{bc} = 2c_{1b}c_{1c} + 2c_{2b}c_{2c} = 0,45. \quad (9.52)$$

По соображениям симметрии  $p_{ab} = p_{cd}$ , так что в соответствии с теорией Хюккеля две внешние связи в бутадиене намного ближе к чистой двойной связи, чем центральная связь, но в меньшей степени, чем в изолированной молекуле этилена. Обычное представление бутадиена единственной валентной структурой  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  близко согласуется с картиной, даваемой методом Хюккеля, однако не содержит каких-либо указаний на то, что и центральная связь в определенной степени обладает характером двойной связи.

Если провести аналогичный расчет для бензола, то для  $\pi$ -электронной связи получим величину порядка 0,67, что превышает половину порядка изолированной связи в этилене. Если рассматривать бензол просто как эквивалентную смесь двух структур Кекуле, это приведет к приписыванию каждой черточке между атомами углерода половины  $\pi$ -связи, что меньше величины, предсказываемой теорией Хюккеля.

На рис. 9.5 показаны плотности  $\pi$ -электронов в этилене, бутадиене и бензоле; наиболее затененные места соответствуют наибольшей плотности электронов.

#### 9.4. Альтернантные углеводороды

До сих пор еще не было обсуждено одно важное свойство приведенных выше хюккелевских орбиталей этилена, бутадиена и бензола. Оно заключается в том, что орбитали появляются парами с энергиями, равными ( $\alpha \pm x\beta$ ). Такая пара имеет одни и



Рис. 9.6. Типичные альтернантные углеводороды.

те же абсолютные значения ЛКАО-коэффициентов, но при переходе от связывающего к разрыхляющему члену пары знаки при коэффициентах каждого второго атома заменяются на противоположные. Углеводороды, чьи  $\pi$ -орбитали обладают таким свойством, называют *альтернантными* углеводородами. Это сопряженные молекулы, атомы углерода которых можно разбить на



Рис. 9.7. Фульвен и азулен — типичные неальтернантные углеводороды.

два набора (атомы одного набора обычно помечают звездочками), таких, что никакие два атома одного и того же набора не связаны между собой. Типичные примеры приведены на рис. 9.6.

Единственные сопряженные углеводороды, не являющиеся альтернантными, — это углеводороды, кольца которых содержат нечетное число атомов, как, например, молекулы, показанные на рис. 9.7.

Ранее было показано [уравнение (9.22)], что секулярные уравнения в методе Хюккеля принимают вид

$$xc_m + \sum_{n \rightarrow m} c_n = 0, \quad (9.53)$$

где суммирование осуществляется по всем атомам  $n$ , которые связаны с атомом  $m$ . Для альтернантных соединений, если атом

$m$  помечен звездочкой, то атом  $n$  должен относиться к атомам, не помеченным звездочками; кроме того, если  $x_r$ ,  $c_{rm}$  и  $c_{rn}$  определяют одно решение [т. е. удовлетворяют уравнению (9.53)], то из этого следует, что  $-x_r$ ,  $c_{rm}$  и  $-c_{rn}$  должны определять другое решение. Таким образом, если  $\psi_r$  — связывающая орбиталь с энергией  $\alpha + x\beta$ , то должна существовать разрыхляющая орбиталь с энергией  $\alpha - x\beta$ . Если волновая функция связывающей орбитали  $\psi_r$  имеет вид

$$\psi_r = \sum_m^* c_{rm} \phi_m + \sum_n^{\circ} c_{rn} \phi_n, \quad (9.54)$$

где суммирование проводят по атомам, помеченным и соответственно не помеченным звездочками, то волновую функцию разрыхляющей орбитали, парную указанной выше, скажем  $\psi'_r$ , можно записать следующим образом:

$$\psi'_r = \sum_m^* c_{rm} \phi_m - \sum_n^{\circ} c_{rn} \phi_n. \quad (9.55)$$

Чтобы преобразовать связывающую орбиталь в разрыхляющую, следует просто изменить знаки коэффициентов при атомах, не помеченных звездочками.

Выше уже было показано, что плотность заряда на каждом атоме как в бутadiене, так и в бензоле равна единице. Это справедливо для всех нейтральных альтернантных углеводородов. Поскольку набор хюккелевских орбиталей нормирован и ортогонален, можно обратить систему уравнений

$$\psi_r = \sum_m c_{rm} \phi_m \quad (9.56)$$

и следующим образом представить атомные орбитали через молекулярные

$$\phi_m = \sum_r c_{rm} \psi_r. \quad (9.57)$$

Требование нормировки функций (9.57) приводит к условию

$$\sum_r c_{rm}^2 = 1. \quad (9.58)$$

Далее, поскольку орбитали в альтернантных системах распределены парами, имеем

$$\sum_{\text{Связывающие}} c_{rm}^2 = \sum_{\text{Разрыхляющие}} c_{rm}^2. \quad (9.59)$$

Отсюда, комбинируя (9.58) и (9.59) и пользуясь определением плотности заряда (9.45), получим для нейтрального альтернантного углеводорода

$$2 \sum_{\text{Связывающие}} c_{rm}^2 \equiv q_m = 1. \quad (9.60)$$

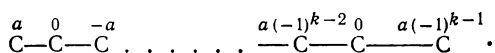
Это заключение подтверждается экспериментом; альтернантные углеводороды не имеют измеримого дипольного момента в полную противоположность неальтернантным системам, таким, как фульвен и азулен.

Нейтральные альтернантные углеводороды должны содержать четное число атомов углерода, но полностью сопряженные радикалы или ионы могут иметь нечетное число атомов. Свойствами альтернантных углеводородов в отношении спаривания электронов обладают как четные, так и нечетные альтернантные системы. Отсюда следует, что каждый нечетный альтернантный углеводород должен иметь одну орбиталь, для которой  $x = 0$  и, следовательно,  $E = \alpha$ . Поскольку на языке теории Хюккеля  $\alpha$  есть энергия изолированной атомной орбитали, орбиталь с энергией  $\alpha$  называют *несвязывающей орбиталью*, пользуясь для ее обозначения сокращением НСО.

Много важных выводов можно сделать из анализа коэффициентов несвязывающих орбиталей. Эти коэффициенты обладают тем полезным свойством, что их можно определить, не решая всех секулярных уравнений для молекулы. Учтем, что общее уравнение метода Хюккеля (9.22) в случае  $x = 0$  принимает вид

$$\sum_{n \rightarrow m} c_n = 0, \quad (9.61)$$

т. е. сумма коэффициентов, вычисленных по окружению любого атома, равна нулю. Поскольку для альтернантного углеводорода только атомы, помеченные звездочками, связаны с атомами, не помеченными звездочками, отсюда следует, что меньший набор (обычно полагают, что это атомы, не помеченные звездочками) имеет нулевые коэффициенты. Если в качестве примера взять полиметиновую цепь и принять коэффициент в НСО для первого атома углерода равным  $a$ , то коэффициент для третьего атома углерода должен быть равен  $-a$ , коэффициент для пятого атома должен быть равен  $+a$  и т. д.:



Если цепь содержит  $2k - 1$  атомов, коэффициент последнего атома углерода должен быть равен  $a(-1)^{k-1}$ . Из условия нормировки получим

$$ka^2 = 1, \quad (9.62)$$



и, следовательно, численное значение  $a$  дается формулой

$$a = k^{-1/2}. \quad (9.63)$$

В гл. 14 будет показано, что этот простой способ определения коэффициентов несвязывающих орбиталей нечетных альтернантных молекул может оказаться чрезвычайно полезным для предсказания распределения заряда в нечетных альтернантных катионах и анионах.

### 9.5. Корреляция свойств молекул в рамках теории $\pi$ -электронов Хюккеля

Теория  $\pi$ -электронов Хюккеля, несмотря на сделанные в ней приближения и упрощения, способна описать, по крайней мере качественно, многие физические и химические свойства, которые можно приписать  $\pi$ -электронам ненасыщенных углеводородов. В качестве первого примера рассмотрим электронные спектры некоторых линейных полиенов. Низкоэнергетическое поглощение в них обусловлено переносом электрона с наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НЗМО) на наинизшую незаполненную молекулярную орбиталь (ННМО). В полиене они обе суть  $\pi$ -орбитали, так что следует ожидать корреляции между разностью их энергий и частотой полосы поглощения.

Энергии НЗМО и ННМО первых нескольких линейных полиенов приведены в табл. 9.1. Согласно соотношению Планка —

Таблица 9.1

Энергии наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной хюккелевских орбиталей некоторых линейных полиенов

Полиены	$E_{\text{НЗМО}}$	$E_{\text{ННМО}}$	$\Delta E$
Этилен	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$	$2\beta$
Бутадиен	$\alpha + 0,62\beta$	$\alpha - 0,62\beta$	$1,24\beta$
Гекса-1,3,5-триен	$\alpha + 0,45\beta$	$\alpha - 0,45\beta$	$0,90\beta$
Окта-1,3,5,7-тетраен	$\alpha + 0,35\beta$	$\alpha - 0,35\beta$	$0,70\beta$

Эйнштейна [уравнение (2.1)],  $\Delta E$  связано с длиной волны соответствующей полосы поглощения соотношением

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda, \quad (9.64)$$

и, следовательно, для этих линейных полиенов график обратной длины волны первой полосы поглощения в зависимости от разности

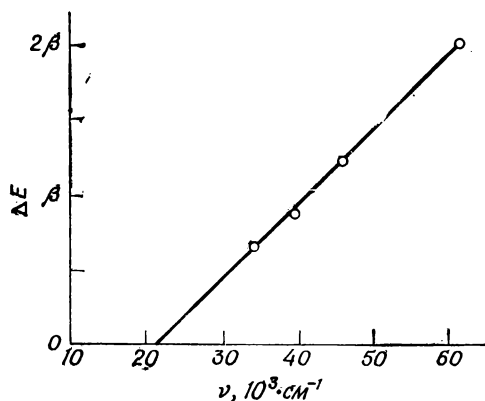


Рис. 9.8. График  $\nu (= 1/\lambda)$  для первой полосы УФ-поглощения в зависимости от рассчитанной разности энергий между наивысшей заполненной и наинизшей незаполненной молекулярными орбиталями.

сти энергий  $\Delta E$  должен представлять собой прямую; из ее наклона можно определить значение  $\beta$ . Сопоставление теоретических и экспериментальных данных приведено на рис. 9.8.

Значение  $\beta$ , найденное из наклона кривой на рис. 9.8, составляет  $-248 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Корреляция между теорией и экспериментом очень хорошая, однако не следует придавать слишком большое значение численной величине  $\beta$ , особенно потому, что прямая не проходит через начало координат, как это должно было бы быть в рассматриваемой упрощенной форме теории Хюккеля. Аналогичную зависимость можно получить для ультрафиолетового спектра ароматических углеводородов, а также и для спектра ненасыщенных альдегидов, что несколько неожиданно. В последнем случае кислород более электроотрицателен, чем углерод, и нет оснований считать, что приближения, лежащие в основе метода Хюккеля, выполняются. В обоих случаях полученные линии достаточно близки к прямым, но имеют различные наклоны, дающие значения  $\beta$ :  $-260 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $-296 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  соответственно; ни одна из этих линий не проходит через начало координат. Вероятно, наибольший источник ошибок заключается в предположении, что все связи имеют одинаковую длину, тогда как известно, что в линейных полиенах связи попеременно длинные и короткие.

В гл. 5 был описан метод фотоэлектронной спектроскопии. Согласно теореме Купманса, потенциал ионизации есть орбитальная энергия, взятая с обратным знаком. Таким образом, следует ожидать корреляции между пиками в фотоэлектронных спектрах ароматических молекул и энергиями хюккелевских орбиталей. Действительно, экспериментально найдена хорошая

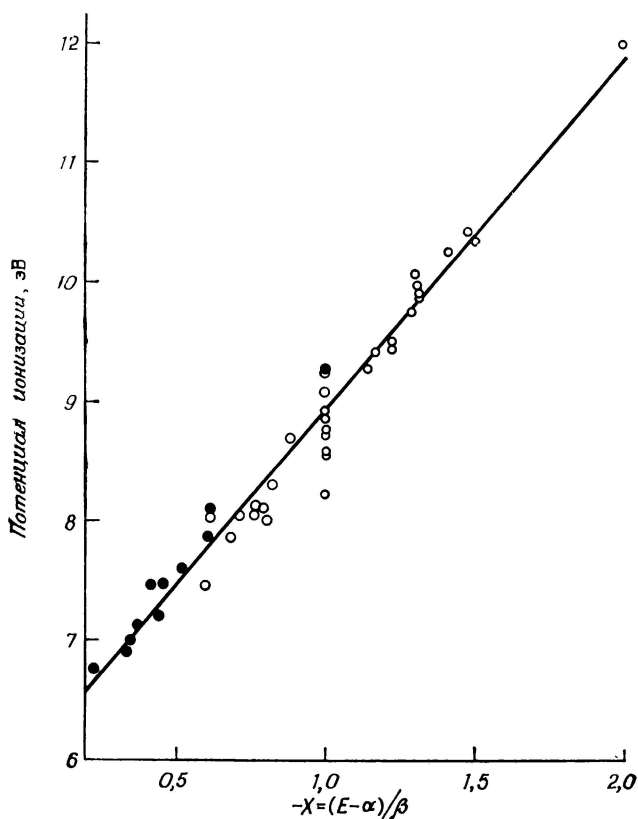


Рис. 9.9. Потенциалы ионизации, установленные по данным фотоэлектронной спектроскопии, в зависимости от хюккелевских орбитальных энергий для разных ненасыщенных углеводородов.

Приведены данные для следующих молекул: бензола, нафталина, пирена, коронена, антрацена, фенантрена, пентацена, перилена, хризена, 1, 2-бензантрацена, 1, 2-бензпирена, бензо-[g, h, i]-перилена и овалена.

● первые потенциалы ионизации; ○ высшие потенциалы ионизации, для которых отнесение менее определено [1].

корреляция (рис. 9.9), хотя в высокоэнергетической области интерпретация спектров становится затруднительной ввиду перекрывания  $\pi$ - и  $\sigma$ -уровней. Измерение наклона прямой дает для  $\beta$  значение  $-284 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , достаточно близкое к значениям, найденным из ультрафиолетовых спектров.

Другое свойство, которое можно рассчитать на основе  $\pi$ -электронной теории Хюккеля, — это энергия делокализации, представляющая собой разность между полной  $\pi$ -электронной энергией и величиной, равной сумме  $2\beta$  для каждой формальной

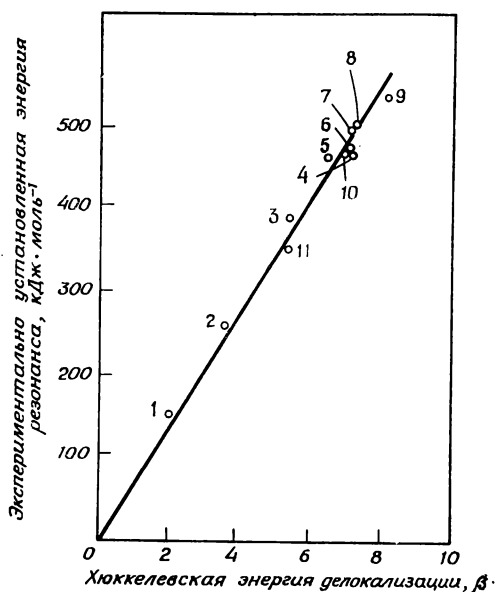


Рис. 9.10. Экспериментальные энергии резонанса, найденные по теплотам сгорания, в зависимости от рассчитанных хюккелевских энергий делокализации для разных ненасыщенных углеводородов.

1 — бензол; 2 — нафталин; 3 — фенантрен; 4 — 3, 4-бензфенантрен; 5 — пирен; 6 — 1, 2-бензантрацен; 7 — хризен; 8 — трифенилен; 9 — перилен; 10 — тетрацен; 11 — антрацен.

двойной связи в структуре Кекуле. Можно сопоставить эту рассчитанную энергию делокализации с разностью между наблюдаемой теплотой сгорания и теплотой сгорания, предсказанной на основе аддитивности энергий связей для всех связей в простой структуре Кекуле с использованием наиболее точных значений этих величин [ $D(C-H) = 226$ ;  $D(C-C) = 206$  и  $D(C=C) = 507$  кДж·моль<sup>-1</sup>]. Если отложить «экспериментальные» значения энергии делокализации относительно рассчитанных значений (в единицах  $\beta$ ) для ряда ароматических соединений, снова получим очень хорошую корреляцию (рис. 9.10). Из наклона кривой найдем численное значение  $\beta$ , однако эта величина, 71 кДж·моль<sup>-1</sup>, очень сильно отличается от полученной из спектроскопических данных.

При разных методах анализа различные значения  $\beta$  получаются потому, что энергию следует, строго говоря, рассчитывать с полным гамильтонианом молекулы, а не с одноэлектронным гамильтонианом теории Хюккеля. Пренебрежение электронным взаимодействием можно иногда скомпенсировать применением эмпирических значений  $\beta$ , но нельзя ожидать, чтобы теория Хюк-

келя давала не только относительные величины энергий, но и их абсолютные значения.

В разд. 9.3 была введена величина  $\pi$ -электронного порядка связи [уравнение (9.49)] и было показано, что для этилена порядок  $\pi$ -связи равен единице, а для бутадиена внешние связи имеют порядок 0,89, в то время как для центральной связи он равен 0,45. Из эксперимента известно, что простые связи длиннее двойных, а тройные связи еще короче. В бензоле  $\pi$ -электронный порядок связи равен 0,67, а длина связи СС имеет промежуточное значение между длинами связи для этана и этилена. Поэтому интересно рассмотреть корреляцию между порядком  $\pi$ -связи и длинами связей в альтернантных углеводородах; это сделано на рис. 9.11. Сопоставление не столь удовлетворительно, как для данных, приведенных на рис. 9.8—9.10; это может быть отчасти обусловлено тем, что в некоторых случаях экспериментальные значения длин связей известны недостаточно точно. Для этилена, бензола и графита, порядки связей в которых определены на основе соображений симметрии, точки лежат очень близко к прямой

$$r(\text{\AA}) = 1,50 - 0,16p. \quad (9.65)$$

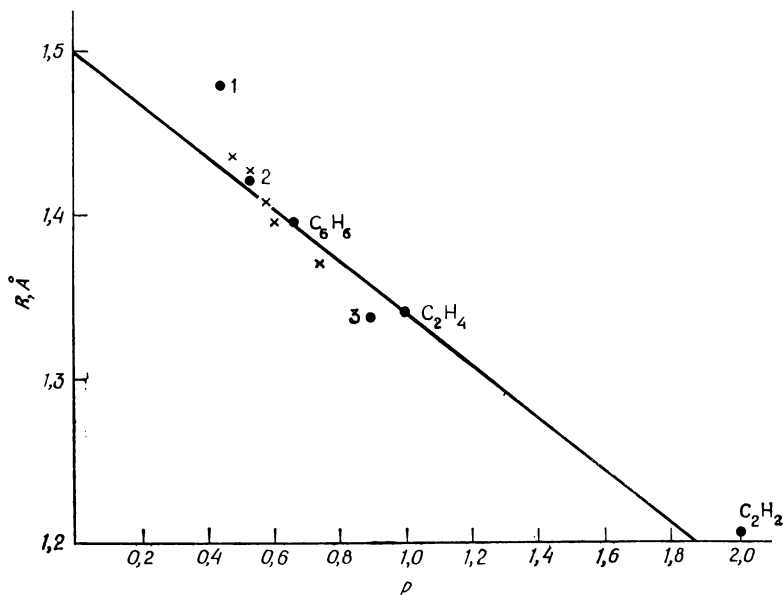


Рис. 9.11. Взаимосвязь между порядком  $\pi$ -связи и длиной С—С-связи для некоторых альтернантных углеводородов.

— бутадиен (центральная связь); 2—графит; 3—бутадиен (внешняя связь) X антрацен.

Это соотношение ранее широко применяли для предсказания длин связей.

Выше было отмечено, что при помощи теории Хюккеля можно рассчитать плотность  $\pi$ -электронов на каждом атоме и что альтернантные углеводороды в полном согласии с теорией неполярны и не обладают дипольным моментом. Теория предсказывает полярность неальтернантных углеводородов, что также находится в согласии с экспериментом. Так как можно рассчитать заряд на каждом атоме, то, следовательно, можно найти и полный дипольный момент молекулы. В табл. 9.2 приведены рассчитанные и измеренные значения дипольных моментов для двух типичных неальтернантных углеводородов.

Таблица 9.2

**Сопоставление рассчитанных и измеренных  
дипольных моментов**

Соединение	Дипольный момент, Д	
	измеренный	рассчитанный по теории Хюккеля
Фульвен	1,2	4,7
Азулен	1,0	6,9

Теория Хюккеля верно предсказывает, что неальтернантные углеводороды должны быть полярными, но она значительно завышает значения дипольных моментов фульвена и азулена. Одно из предположений, сделанное при выводе теории Хюккеля, состояло в том, что отдельные атомы не должны нести значительных результирующих зарядов, чтобы можно было считать  $\alpha$  постоянной, не зависящей от положения атома в молекуле. Очевидно, это приближение неудовлетворительно, если различные атомы несут разные заряды, поэтому не удивительна и несостоятельность теории при ее применении к полярным молекулам.

Существуют две крайние точки зрения по поводу ценности теории  $\pi$ -электронов Хюккеля. Первая отвергает ее как теорию, основанную на ложных предположениях и ненадежную в предсказаниях. Согласно другой точке зрения, результаты всех расчетов по методу Хюккеля имеют предсказательную силу; но эта точка зрения часто приводит к совершенно необоснованным обобщениям. В начале данной главы было показано, что для успеха теории Хюккеля необходимо, чтобы электронное распределение по всей молекуле было достаточно регулярным и чтобы отдельные атомы не имели значительных результирующих зарядов. Кроме того, было подчеркнуто, что это эмпирическая теория, в которой для определения гамильтониановских интегралов

привлекаются экспериментальные данные. Затем было показано, что для двух больших классов соединений (сопряженных полиенов и ароматических углеводов) теория очень хорошо согласуется с экспериментальными данными. Было отмечено, что значение хюккелевского параметра  $\beta$  изменяется в зависимости от характера рассматриваемого свойства, и это как раз именно то, чего следовало ожидать исходя из проведенных выкладок. Теория менее надежна в применении к полярным неальтернантным молекулам, и это снова находится в согласии с тем, чего следовало ожидать. Хотя хюккелевские  $\pi$ -орбитали имеют лишь качественное сходство с истинными молекулярными орбиталями, они служат основой полезной модели. В гл. 14 будет показано, что эту модель можно с большим успехом применять для предсказания реакционной способности.

### 9.6. Введение других атомов в теорию Хюккеля

При первом рассмотрении теории Хюккеля было предположено, что все атомные орбитали одинаковы и имеют одну и ту же энергию (разд. 9.1). В этом случае в теории Хюккеля необходимо задать только два эмпирических параметра — кулоновский интеграл  $\alpha$  и резонансный интеграл  $\beta$ . Модель Хюккеля оказалась чрезвычайно успешной в корреляции экспериментальных данных для альтернантных углеводов, однако до сих пор были обсуждены только молекулы, состоящие из атомов углерода и водорода (атомы H фактически игнорировались). Если теперь попытаться обобщить теорию Хюккеля на случай других атомов в тех же сопряженных системах, например для  $C_6H_5N=NC_6H_5$  и  $CH_2=CH-CH=O$ , то понадобятся значения как кулоновских, так и обменных интегралов для этих атомов. Изменения в  $\alpha$  и  $\beta$  обычно относят к значениям, соответствующим атомам и связям в бензоле, которые обозначим  $\alpha_c$  и  $\beta_{cc}$ . Таким образом, для атома X имеем

$$\alpha_x = \alpha_c + h_x \beta_{cc} \quad (9.66)$$

и

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta_{cc}. \quad (9.67)$$

Нет теоретически обоснованного способа определения значений  $h_x$  и  $k_{cx}$ ; лучше всего трактовать их как чисто эмпирические параметры, которые можно подобрать из условия согласия с экспериментом. На качественном языке чем более электроотрицателен атом X, тем больше будут значения  $h_x$  и  $k_{cx}$ .

Формальдегид можно рассматривать как этилен, в котором одна  $CH_2$ -группа заменена на кислород. Чтобы проиллюстрировать, что происходит с молекулярными орбиталями при такой замене, положим  $h_o = 2$  и  $k_{co} = \sqrt{2}$ . Заметим, что потребовались

бы другие значения  $h_O$  и  $k_{CO}$ , если бы кислород был связан с сопряженной системой простой связью, как в молекулах метилвинилового эфира или фенола. Секулярные уравнения Хюккеля для формальдегида имеют вид

$$c_C(\alpha_C - E) + c_O k_{CO} \beta_{CC} = 0, \quad (9.68)$$

$$c_C k_{CO} \beta_{CO} + c_O(\alpha_C + h_O \beta_{CC} - E) = 0. \quad (9.69)$$

Полагая  $x = (\alpha_C - E)/\beta_{CC}$  [формула (9.21)] и взяв приведенные выше значения  $h_O$  и  $k_{CO}$ , получим

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x + 2 \end{vmatrix} = 0. \quad (9.70)$$

Две хюккелевские орбитали формальдегида, получающиеся при решении этих уравнений, имеют вид

$$\psi_1 = 0,44\phi_C + 0,85\phi_O; E_1 = \alpha_C + 2,7\beta_{CC}, \quad (9.71)$$

$$\psi_2 = 0,85\phi_C - 0,44\phi_O; E_2 = \alpha_C - 0,7\beta_{CC}. \quad (9.72)$$

В основном состоянии два  $\pi$ -электрона занимают  $\psi_1$ -орбиталь, которая близка по энергии к атомной орбитали кислорода. Можно также убедиться, что для этой орбитали плотность электронов много больше вблизи атома кислорода, чем вблизи атома углерода. Все эти результаты согласуются с тем, что известно о химических и физических свойствах карбонильной связи.

Это положение будет еще раз обсуждено в гл. 14, а сейчас следует заметить, что при введении в рассмотрение иных атомов в дополнение к атому углерода с необходимостью вводится полярность. Однако выше было показано, что простая теория Хюккеля оказывается не в состоянии описать эксперимент для полярных молекул. Другими словами, данная выше трактовка гомоядерных молекул едва ли дает нечто большее, чем качественную картину, и даже если параметры  $h_X$  и  $k_{CX}$  выбраны из условия согласия с экспериментом, польза такого рассмотрения будет весьма ограниченной.

## 9.7. Расширенные модели Хюккеля

При применении теории Хюккеля к полиенам были рассмотрены только  $\pi$ -орбитали и полностью игнорировались  $\sigma$ -орбитали и окружающие атомы водорода. Очевидно, любая попытка ввести более чем один тип атомных орбиталей в базис для  $\pi$ -орбиталей значительно увеличит трудности одноэлектронного рассмотрения. В 1963 г. Гоффман и независимо Попл и Сантри опубликовали теории такого типа для углеводородов, в которых явно учитывались все электроны.



Существенной особенностью подхода Гоффмана (подход Попла и Сантри отличается от него ненамного) является то, что базис атомных орбиталей состоит из всех валентных орбиталей атомов, составляющих молекулу. Для углеводородов это  $1s$ -орбитали атомов водорода и  $2s$ - и  $2p$ -орбитали атома углерода. Кулоновским интегралам  $\alpha$  приданы фиксированные значения, найденные по спектроскопическим данным. Принятые значения (в атомных единицах) равны

$$\alpha(1s_H) = -0,5; \quad \alpha(2s_C) = -0,878; \quad \alpha(2p_C) = -0,419. \quad (9.73)$$

Резонансные интегралы рассчитывали по формуле

$$\beta_{ab} = \frac{k}{2} (\alpha_a + \alpha_b) S_{ab}, \quad (9.74)$$

где  $k$  — подгоночный параметр, для которого в подходе Гоффмана взято значение 1,75. Аналогичное выражение было впервые предложено Малликоном и применено в 50-х годах Вольфсбергом и Гельмгольцем в теории комплексов переходных металлов в рамках приближения не взаимодействующих электронов.

Интегралы перекрывания рассчитывают и включают в секулярное уравнение (9.4), так что в вычислениях учитывают все  $S_{ab}$  и  $\beta_{ab}$  как между орбиталями соседних атомов, так и между орбиталями несоседних атомов. Расчеты можно проводить и при фиксированной геометрии и варьируя геометрию молекулы с целью определения конформации с минимальной энергией. Это очень важная особенность метода. Так, было найдено, что он дает значение вращательного барьера в этане, хорошо согласующееся с экспериментом. Метод оказался успешным и в качественном предсказании формы потенциальных поверхностей в химических реакциях. Он также правильно предсказывает степень локализации  $\sigma$ -орбиталей на связях — величину, которую можно оценить из данных фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Однако *расширенная теория Хюккеля* имеет много ограничений и оказывается неудовлетворительной для полярных молекул. Чтобы иметь возможность рассматривать молекулы с полярными связями, необходимо отказаться от модели независимых электронов и явно учесть электрон-электронное отталкивание. Это осуществляется автоматически для всех методов самосогласованного поля (ССП) и, в частности, в любых неэмпирических расчетах. Было сделано много попыток ввести в расчеты типа хюккелевских элементы итерационной техники с тем, чтобы учесть электронное отталкивание, однако такие процедуры уничтожают простоту теории Хюккеля, не создавая при этом надежности неэмпирического подхода.

### 9.8. Обобщенные орбитали и заселенности перекрывания

В рамках теории  $\pi$ -электронов Хюккеля было найдено, что концепции плотности заряда и порядка связи, сформулированные в разд. 9.3, очень хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Чтобы эти определения оказались полезны в более широком аспекте теории молекулярных орбиталей, их необходимо обобщить по двум причинам. Во-первых, не всегда предполагается, что интегралы перекрывания равны нулю, и, во-вторых, базис может включать более одного типа атомных орбиталей на каждом атоме. Так, для расширенной теории Хюккеля, предложенной Гоффманом, необходимо обобщить первоначальные определения в обоих отношениях.

Электрон на молекулярной орбитали

$$\psi_r = \sum_m c_{rm} \phi_m \quad (9.75)$$

имеет плотность

$$\psi_r^2 = \sum_m \sum_n c_{rm} c_{rn} \phi_m \phi_n. \quad (9.76)$$

Полная электронная плотность в молекуле есть

$$\rho = \sum_r n_r \psi_r^2 = \sum_r \sum_m \sum_n n_r c_{rm} c_{rn} \phi_m \phi_n. \quad (9.77)$$

Здесь  $n_r$  — число электронов на орбитали  $\psi_r$ .

Для нормированных волновых функций интеграл по всему пространству от  $\psi_r^2$  равен единице и, следовательно, интеграл от  $\rho$  есть число электронов в молекуле  $N$ . Можно поэтому записать

$$N = \sum_r \sum_m \sum_n n_r c_{rm} c_{rn} S_{mn} = \sum_r \sum_m n_r c_{rm}^2 + \sum_r \sum_m \sum_{n \neq m} n_r c_{rm} c_{rn} S_{mn}. \quad (9.78)$$

В приближении нулевого перекрывания второй член правой части этого выражения равен нулю. Ввиду этого можно определить

$$q_m = \sum_r n_r c_{rm}^2 \quad (9.79)$$

как электронную заселенность орбитали  $\phi_m$ , что согласуется с требованием, чтобы сумма всех заселенностей была равна  $N$ ,

$$N = \sum_m q_m. \quad (9.80)$$

Определение (9.79) совпадает с хюккелевским зарядом  $\pi$ -электронов на атоме, если на каждом атоме имеется только одна ор-

биталь  $\phi_m$ . Чтобы получить величину, которую можно сопоставить с порядком связи (9.49) теории Хюккеля и которую можно было бы ассоциировать с прочностью или длиной связи, рассмотрим второй член правой части выражения (9.78). Для каждой пары атомных орбиталей можно определить *заселенность перекрывания*

$$a_{mn} = 2 \sum_r n_r c_{rm} c_{rn} S_{mn}. \quad (9.81)$$

Множитель 2 возникает оттого, что произведение  $c_{rm} c_{rn}$  может входить в двойную сумму в (9.78) двумя способами. Согласно определению (9.79),  $q_m$  можно рассматривать как половину диагональной части  $a$ , т. е.

$$q_m = a_{mm}/2. \quad (9.82)$$

Сумма орбитальной заселенности и заселенности перекрывания равна  $N$ , так как, подставляя (9.79) и (9.81) в (9.78), имеем

$$N = \sum_m q_m + \sum_{mn} a_{mn}, \quad (9.83)$$

где второе суммирование проводят по всем парам  $mn$  ( $m \neq n$ ) независимо от порядка индексов;  $mn$  не отличается от  $nm$ .

Вообще говоря, существует несколько заселенностей перекрывания, относящихся к данной связи, и чтобы получить величину, сопоставимую с хюккелевским порядком  $\pi$ -связи, но учитывающую вклад всех орбиталей, просуммируем величину  $a_{mn}$  по всем  $m$  на одном атоме и по всем  $n$  на другом:

$$A_{KL} = \sum_{m(K)} \sum_{n(L)} a_{mn}. \quad (9.84)$$

Эту величину называют *полной заселенностью перекрывания*. Вследствие включения в определение  $a_{mn}$  (9.81) интегралов перекрывания  $S_{mn}$  наибольший вклад в полную заселенность перекрывания внесут пары орбиталей с большим интегралом перекрывания.

Из выражения (9.83) видно, что именно сумма орбитальных заселенностей и заселенностей перекрывания равна полному числу электронов в молекуле. Чтобы распределить полное число электронов между атомами, необходимо иметь определенный рецепт, согласно которому можно было бы разделить между атомами заселенности перекрывания. Простейший рецепт предложен Малликоном и состоит в том, чтобы поделить  $a_{mn}$  поровну между орбиталями  $m$  и  $n$ . В результате получим величину, называемую *малликоновской орбитальной заселенностью*:

$$q'_m = q_m + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} a_{mn}. \quad (9.85)$$

Эти выражения можно просуммировать по всем орбиталям атома, в результате чего получим полную атомную заселенность, а вычитание последней из заряда ядра даст результирующий заряд атома

$$Q_K = Z_K - \sum_{m(K)} q'_m. \quad (9.86)$$

В качестве иллюстрации этих выражений проанализируем результаты расчета молекулы ацетилен по методу молекулярных орбиталей. В табл. 9.3 приведены связывающие молекулярные орбитали, рассчитанные в минимальном базисе атомных орбиталей. Это ССП-орбитали, однако они будут проанализированы

Таблица 9.3

**Молекулярные орбитали ацетилен и анализ их заселенностей**  
Базисные орбитали  $\phi_1, \dots, \phi_6$  относятся к атомам без штрихов в формуле  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}'-\text{H}'$ ;  $\phi'_1, \dots, \phi'_6$  — соответствующие орбитали для атомов со штрихами. Ошибки округления приводят для некоторых сумм к погрешности в последней значащей цифре. Опущенные в таблице числа равны нулю по симметрии или равны нулю с той точностью, с которой приведены числа

Симметрия	ЛКАО-коэффициенты						Энергия, $E_H$
	$\phi_1$ $1s_C$	$\phi_2$ $1s_H$	$\phi_3$ $2s_C$	$\phi_4$ $2p_{zC}$	$\phi_5$ $2p_{xC}$	$\phi_6$ $2p_{yC}$	
$1\sigma_g$	0,702	—0,004	0,017	0,000	—	—	—11,034
$1\sigma_u$	0,703	—0,004	0,031	—0,006	—	—	—11,032
$2\sigma_g$	0,185	—0,120	—0,487	0,162	—	—	—0,963
$2\sigma_u$	0,119	—0,316	—0,353	—0,284	—	—	—0,716
$3\sigma_g$	0,003	0,321	0,081	0,461	—	—	—0,617
$\pi_u(x)$	—	—	—	—	0,616	—	—0,360
$\pi_u(y)$	—	—	—	—	—	0,616	—0,360
$q_m$	2,070	0,434	0,740	0,638	0,760	0,760	$\sum_m q'_m = 14$
$q'_m$	1,995	0,823	1,126	1,057	1,000	1,000	
$m$	$n$	$S_{mn}$	$a_{mn}$	$m$	$n$	$S_{mn}$	$a_{mn}$
1	2	0,06	—0,016	2	4	0,490	0,427
1	3	0,23	—0,091	2	4'(42')	0,103	—0,016
1	3'(31')	0,06	—0,014	3	3'	0,489	0,232
1	4'(41')	0,10	—0,029	3	4'(43')	0,462	0,262
2	3	0,50	0,391	4	4'	—0,304	0,192
2	3'(32')	0,08	—0,008	5	5'(66')	0,316	0,481

так, как будто они были рассчитаны на основе модели независимых электронов. Орбитали идентифицированы строчными обозначениями типов симметрии группы  $D_{6h}$  (см. табл. 7.9). В таблице приведены коэффициенты только для нештрихованных орбиталей, коэффициенты для штрихованных орбиталей определяются на основе соображений симметрии.

Из таблицы, в частности, следует, что величины  $q_m$  не имеют прямого физического смысла в данном расчете, не основанном на ортогональных орбиталях, однако величины  $q'_m$  правильно отражают заселенности орбиталей.

Элементы  $A$ - и  $Q$ -типов рассчитывали на основе величин, приведенных в табл. 9.3, при помощи соотношений

$$\begin{aligned} A_{HC} &= a_{21} + a_{23} + a_{24} = 0,802, \\ A_{CC} &= \sum_{m (\neq 2)} \sum_{n (\neq 2')} a_{mn'} = 1,824, \\ Q_H &= 1 - q'_2 = 0,177, \\ Q_C &= 6 - q'_1 - q'_3 - q'_4 - q'_5 - q'_6 = -0,177. \end{aligned} \quad (9.87)$$

Интересно сопоставить эти величины с аналогичными значениями для этилена и этана. В табл. 9.4 приведены результаты ССП МО-расчетов в большем базисе атомных орбиталей, чем в только что приведенных расчетах для ацетиленов. Различие значений для ацетиленов, даваемых таблицей и формулами (9.87), показывает, что при проведении таких сопоставлений важно иметь аналогичные базисные наборы для всех рассматриваемых молекул.

Таблица 9.4

Результаты анализа малликовских заселенностей  
по данным ССП МО-расчетов [2]

	$A_{HC}$	$A_{CC}$	$Q_H$	$Q_C$	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	
					предск.	набл.
$C_2H_2$	0,75	1,98	0,26	-0,26	226,7	227,2
$C_2H_4$	0,80	1,16	0,17	-0,35	51,6	52,3
$C_2H_6$	0,77	0,55	0,16	-0,48	-84,4	-84,5

Анализируя табл. 9.4, следует заметить, что, во-первых, заряд на атомах водорода уменьшается при переходе от ацетиленов к этану, что согласуется с понижением в этом ряду степени кислотности. Во-вторых, отношение значений  $A_{CC}$ , составляющее 3,6 : 2,1 : 1, в очень грубом приближении совпадает с отношением

числа формальных С—С-связей в соответствующих классических валентных структурах. Более детальный анализ показывает, что выражение

$$\Delta H_f (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = 141 A_{\text{CC}} - 35 n_{\text{CH}} A_{\text{CH}}, \quad (9.88)$$

где  $n_{\text{CH}}$  — число СН-связей в молекуле, дает теплоты образования в идеальном согласии с экспериментом, и это наводит на мысль о том, что коэффициенты  $A$  представляют собой хорошую основу для построения аддитивной по связям схемы расчетов теплот образования таких молекул. Выражение (9.88) было получено путем двухпараметрической подгонки по экспериментальным значениям  $\Delta H_f$ , приведенным в табл. 9.4, так что польза этого выражения определяется его способностью описывать энтальпии образования и другие свойства. Действительно, оно точно передает теплоту образования аллена ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ), но не столь эффективно для соединений с небольшим циклом (например, циклопропана и циклопропена), так что указанному подходу не следует придавать слишком большого значения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Boschi R., Murrell J. N., Schmidt W.*, Faraday Disc., **54**, 116 (1972).
2. *Snyder L. C., Basch H.*, Molecular Wave Functions and Properties, Wiley-Interscience, New York, 1972.

## Зонная теория полимеров и твердых тел

### 10.1. Общее рассмотрение

Из содержания предыдущих глав должно быть ясно, что математические трудности при расчете молекулярных волновых функций возрастают с увеличением размера молекулы. Так, с ростом числа атомов должен увеличиваться размер базисного набора атомных орбиталей в ЛКАО-модели молекулярных орбиталей, и это значит, что надо рассчитать большее число гамильтониановских интегралов и интегралов перекрывания и что размерность секулярных уравнений (6.74) увеличится. Ввиду этого может показаться, что расчет энергий и волновых функций полимеров и твердых тел представляет собой непреодолимую проблему. В действительности это не так вследствие симметрии, в данном случае *трансляционной* симметрии.

Кристалл состоит из упорядоченной совокупности атомов или молекул. Если, например, в молекулярном кристалле произвольно выбрать отдельную молекулу, то все остальные молекулы в кристалле будут, как правило, связаны с ней по симметрии или операцией точечной группы (аналогичной тем, которые были описаны в гл. 7), операцией трансляции, или при помощи комбинации их обеих. Однако можно представить себе кристалл состоящим из фундаментальных строительных блоков (элементарных ячеек), таких, что весь кристалл можно рассматривать как созданный из этих элементарных ячеек, причем элементарные ячейки связаны между собой только чистыми трансляциями. Удобно представлять эти трансляции трехмерной сеткой такого типа, как на рис. 10.1.

В дополнение к трансляционной симметрии кристалл может иметь оси вращения, аналогичные рассмотренным в гл. 7. Однако природа трансляционной сетки накладывает ограничения на возможные типы вращательных осей. Так, трансляционная сетка, сечение которой приведено на рис. 10.2, такова, что, например, эти оси не могут быть  $C_3$ -,  $C_4$ -,  $C_5$ -,  $C_6$ -осями, перпендикулярными плоскости сетки, однако это могут быть оси  $C_2$ , направленные так, как показано на рисунке. Слова «могут быть» означают, что оси  $C_2$  могут и не существовать. На рис. 10.3 показана решетка того же типа, что и на рис. 10.2, но в этом случае структура ячейки такова, что оси  $C_2$  отсутствуют.

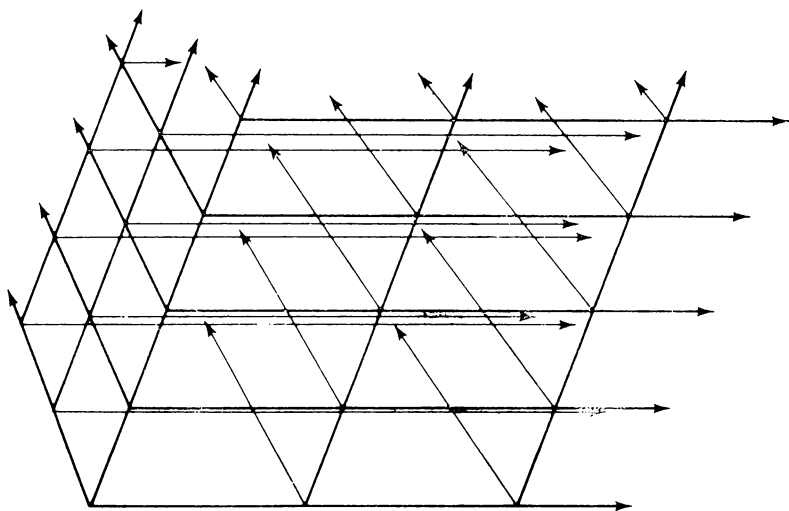


Рис. 10.1. Трансляционная сетка.

Отсюда можно сделать вывод, что существование пространственной симметрии накладывает ограничения на возможность существования осей вращения. Можно показать, что это требование ограничивает допустимые оси *вращения* следующими типами:  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  или  $C_6$ . Заметим, в частности, что оси  $C_5$  и  $C_n$  для  $n > 6$  запрещены. Запрет связан с тем фактом, что невозможно заполнить плоскость, например, пятиугольниками или семиугольниками без того, чтобы не остались незаполненные места. Отсюда следует, что несмотря на то, что имеется бесконечное число точечных групп, только ограниченное их число (всего 32) допустимо в качестве групп симметрии элементарных ячеек кристаллов.

Операции симметрии кристалла относятся к трем типам: операции точечных групп, трансляции и комбинации этих двух типов, такие, как винтовое вращение (вращение с последующей трансляцией). Набор таких операций определяет *пространственную группу* кристалла. Обозначения, принятые в гл. 7 для точечных групп, называются *обозначениями Шенфлиса*. Для пространственных групп кристаллографы обычно пользуются другой системой обозначений, называемой *символикой Германа — Моге́на* или *международной символика*. Она представляет собой последовательность символов, определяющих операции. Так, символ  $2/t$  определяет группу с осью вращения второго порядка и зеркальной плоскостью, перпендикулярной ей. Записывают лишь



комбинацию символов, достаточную, чтобы полностью определить группу. Так как в данной книге авторы не рассматривают конкретные применения пространственных групп, полного описания этой системы обозначений не приводится; читатель найдет его в специальных книгах по кристаллографии.

Кристалл обладает трансляционной симметрией в трех измерениях; регулярный полимер также можно рассматривать как имеющий трансляционную симметрию в одном или иногда в двух измерениях. Другой пример двумерной структуры представляет поверхность кристалла. В этой главе будет рассмотрен общий подход ко всем этим системам.

Реально никакой кристалл не обладает бесконечной протяженностью. Рассматривая его как бесконечный, стремятся рассчитать свойства основной массы кристалла, а не атомов на или вблизи поверхности. Точное определение бесконечной решетки становится важным тогда, когда возникает задача определения граничных условий, которые следует наложить на решения уравнения Шрёдингера. Один из способов исключения поверхности кристалла в математическом смысле состоит в предположении, что если совершить бесконечное число операций трансляции в любом направлении, то в конце концов вернемся в то место, откуда вышли (так, как если бы движение шло по окружности большого радиуса). Эта модель приводит к так называемым *условиям Борна—фон Кармана*, согласно которым волновая функция остается неизменной при обходе такого круга.

Не все твердые тела обладают трансляционной симметрией. Те, которые ею не обладают или аморфны (к этому типу относятся стекла), или имеют микрокристаллическую структуру, т. е. в них трансляционная структура распространяется на относи-

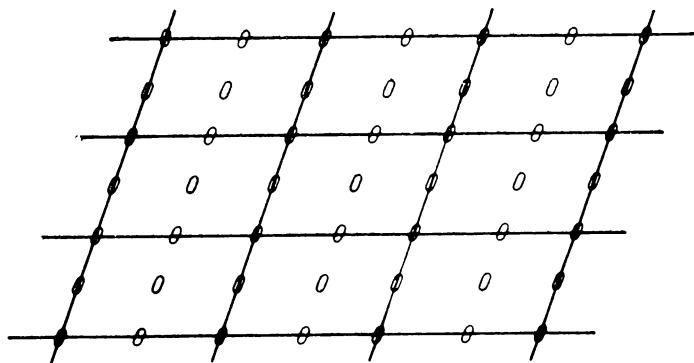


Рис. 10.2. Положения симметрии второго порядка (O) на плоской сетке. Заметим, что если выбрана ось второго порядка, то все другие оси второго порядка дублируют ее действие на точку и, кроме того, добавляют трансляцию.

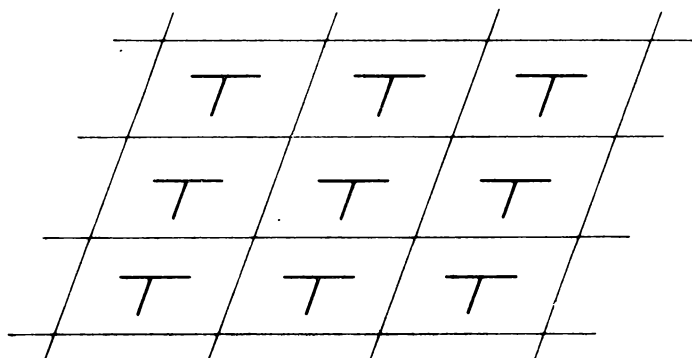


Рис. 10.3. Та же трансляционная сетка, что и на рис. 10.2, но оси второго порядка отсутствуют.

тельно небольшое число элементарных ячеек. В данной главе, однако, будет рассмотрена лишь модель бесконечной структуры.

Твердые тела обычно подразделяют на следующие четыре класса:

1) Молекулярные кристаллы (например, твердый нафталин или твердый иод). Кристалл состоит из отдельных молекул, структура которых очень близка к структуре молекул в газовой фазе. Молекулы удерживаются вместе слабыми силами, свойства которых будут обсуждены в гл. 15. На рис. 10.4 показано расположение молекул в твердом нафталине. Каждая элементарная ячейка содержит две молекулы.

2) Ионные кристаллы (например, хлорид натрия). В них кристаллы построены из регулярных ионных структур, причем анионы окружены несколькими катионами, и *наоборот*. Электростатическая энергия кристалла (приходящаяся на один ион) получается суммированием электростатического взаимодействия между одним ионом и всеми другими ионами решетки. Получающийся результат можно представить в виде (в единицах СИ)

$$\text{Электростатическая энергия} = -M \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right), \quad (10.1)$$

где  $R$  — расстояние до ближайшего соседа,  $M$  — постоянная, характерная для данной кристаллической структуры и называемая *постоянной Маделунга*. На рис. 10.5 показано расположение ионов в кубическом кристалле NaCl. Каждый ион  $\text{Na}^+$  окружен шестью ближайшими соседними ионами  $\text{Cl}^-$ , расположенными на расстоянии  $R$ , двенадцатью ионами  $\text{Na}^+$  на расстоянии  $\sqrt{2} R$ , восемью ионами  $\text{Cl}^-$  на расстоянии  $\sqrt{3} R$ , шестью ионами  $\text{Na}^+$

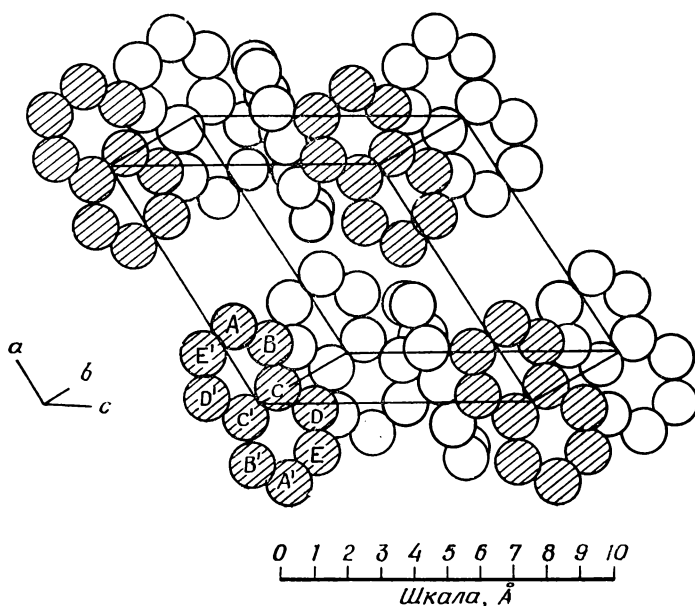


Рис. 10.4 Положения молекул нафталина в элементарной ячейке кристалла [1].

на расстоянии  $2R$  и т. д. Полная потенциальная энергия одного иона  $\text{Na}^+$  в поле всех соседних ионов равна поэтому

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{6}{R} - \frac{12}{\sqrt{2}R} + \frac{8}{\sqrt{3}R} - \frac{6}{2R} + \dots \right\}. \quad (10.2)$$

Существует аналогичная сумма для потенциальной энергии взаимодействия каждого иона  $\text{Cl}^-$  со всеми остальными ионами, однако если сложить все суммы, подобные (10.2) для обоих типов ионов, то каждое парное взаимодействие будет учтено дважды. Таким образом, энергия, приходящаяся на одну молекулу  $\text{NaCl}$ , дается просто бесконечной суммой (10.2), вычисляя которую получим величину  $-1,748 e^2/4\pi\epsilon_0 R$ .

Поскольку постоянная Маделунга всегда больше единицы, электростатическая энергия, приходящаяся на одну молекулу, в кристалле больше, чем для изолированной молекулы в газовой фазе. В результате расстояние до ближайшего соседа в кристалле  $\text{NaCl}$  составляет  $2,36 \text{ Å}$ , в то время как в изолированной молекуле оно равно  $2,81 \text{ Å}$ .

Имеются и другие вклады в энергию связи ионных кристаллов, которые следует учитывать при точных расчетах, однако в первом приближении можно считать, что сила притяжения имеет чисто электростатическую природу и что она уравновешивается

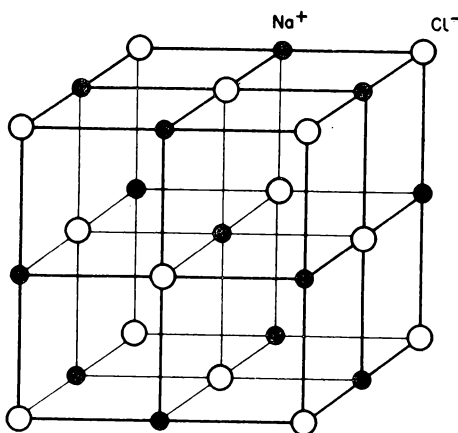


Рис. 10.5. Положения ионов в кристалле NaCl.

отталкиванием, обусловленным частичным перекрытием электронных плотностей ближайших соседей. Природа этих отталкивательных сил будет более подробно обсуждена в гл. 15.

3) Ковалентные твердые тела (например, алмаз или кварц). В противоположность твердым телам класса 1 ковалентные твердые тела следует рассматривать как гигантские молекулы, в которых атомы соединены со своими соседями ковалентными связями. В таком кристалле нельзя выделить отдельные молекулярные фрагменты.

4) Металлы (например, натрий, железо). Подобно классам 2 и 3, металлы являются своеобразными гигантскими молекулами, однако их нельзя классифицировать как ионные или ковалентные; они обладают своими собственными характерными свойствами. В данной главе будут рассмотрены твердые тела классов 3 и 4.

Как и для других классификаций, приведенных в данной книге, найдутся примеры твердых тел, промежуточные по своему характеру по отношению к рассмотренным типам. Можно надеяться, что их удастся понять, если вначале разобрать типичные для каждого класса примеры. Прежде всего рассмотрим одномерную задачу, простую, но достаточно близкую по своему физическому содержанию к указанным выше реальным системам.

## 10.2. Бесконечный полиен

В гл. 9 было показано, как можно рассчитать хюккелевские  $\pi$ -орбитали полиена. Пример бесконечно длинного полиена послужит иллюстрацией некоторых наиболее важных особенностей бесконечных регулярных систем.

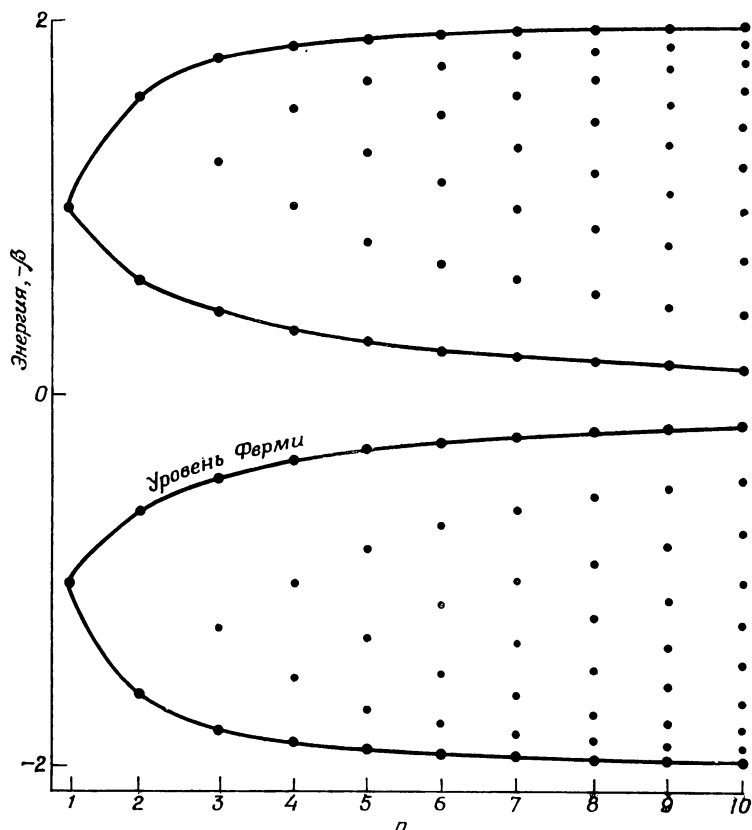


Рис. 10.6. Точки, соответствующие хюккелевским  $\pi$ -электронным энергиям линейного полиена с  $n$  двойными связями.

На рис. 10.6 приведены хюккелевские энергии молекулярных  $\pi$ -орбиталей для полиенов, содержащих до десяти двойных связей. Картина их распределения проясняется по мере увеличения числа атомов. Во-первых, отметим, что наибольшая и наименьшая энергии, по-видимому, стремятся к конечному пределу, а не к пределам  $\pm\infty$ , как можно было бы ожидать. Можно показать, что эти предельные значения равны  $\alpha \pm 2\beta$ . Во-вторых, рассмотрим распределение орбитальных энергий между этими предельными значениями. Очевидно, в окрестностях предельных точек уровней больше, чем в середине.

Можно получить общее выражение для хюккелевских уровней линейного полиена. Оно имеет вид

$$E_r = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{r\pi}{2n+1}\right); \quad r = 1, 2, \dots, 2n, \quad (10.3)$$

где  $n$  — число двойных связей. Распределение уровней энергии поэтому совпадает с распределением значений  $\cos \phi$  для равных интервалов угла  $\phi$  в области  $[0, \pi]$ , как это показано на рис. 10.7. Разность энергий между последовательными уровнями, согласно (10.3), равна

$$\begin{aligned} E_{r+1} - E_r &= 2\beta \left[ \cos \left( \frac{(r+1)\pi}{2n+1} \right) - \cos \left( \frac{r\pi}{2n+1} \right) \right] = \\ &= -4\beta \sin \left( \frac{(2r+1)\pi}{4n+2} \right) \sin \left( \frac{\pi}{4n+2} \right). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Можно определить плотность уровней  $N(E)$ , взяв величину, обратную (10.4). Это будет мера числа уровней, приходящихся на фиксированный интервал энергий. Для данного значения  $n$

$$N(E) \sim \operatorname{cosec} \left( \frac{(2r+1)\pi}{4n+2} \right). \quad (10.5)$$

$N(E)$  более точно (и более просто) определяют как  $(\partial r / \partial E)$  и выражение (10.5) можно получить непосредственно, дифференцируя (10.3).

В пределе  $n \rightarrow \infty$  энергии, определяемые формулой (10.3), образуют непрерывную зону, простирающуюся от  $\alpha + 2\beta$  до

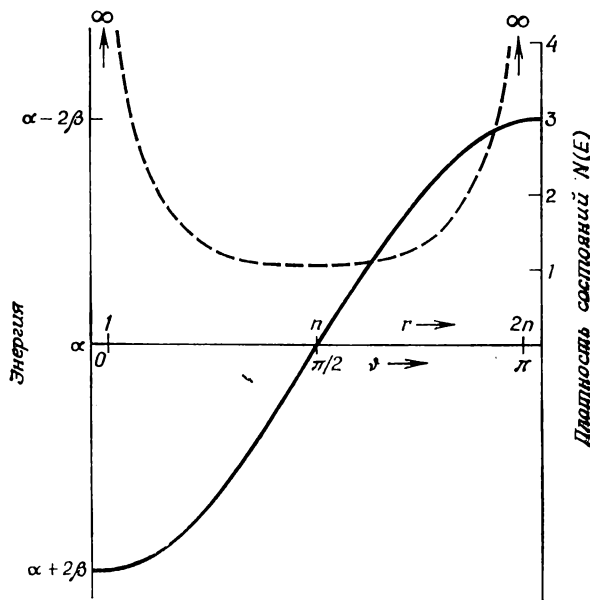


Рис. 10.7. Распределение хюккелевских уровней энергии для полиена с  $n$  двойными связями для больших значений  $n$ .

Плотность состояний дана штриховой линией [см. уравнения (10.3) и (10.5)].

$\alpha - 2\beta$ , а плотность уровней пропорциональна  $\cos \vartheta$ , как это показано на рис. 10.7.

Рис. 10.7 демонстрирует две важные особенности энергетических зон бесконечных систем. Первая — существование предельных энергий, соответствующих вершине и дну зоны, и вторая — плотность уровней в зоне. Для бесконечных полиенов плотность обращается в нуль при  $E = \alpha$ , и, следовательно, можно сказать, что для этой системы имеются две зоны: связывающая, занимающая интервал энергий от  $\alpha + 2\beta$  до  $\alpha$ , и разрыхляющая, простирающаяся от  $\alpha$  до  $\alpha - 2\beta$ . В наинизшем по энергии состоянии системы электронов достаточно как раз для того, чтобы заполнить валентную зону, а разрыхляющая зона остается пустой. Вершину заполненной зоны называют *уровнем Ферми*. Энергия уровня Ферми есть взятая с обратным знаком минимальная энергия, необходимая для ионизации системы.

Интересная модификация описанных расчетов заключается в введении различных резонансных интегралов для чередующихся связей. Те связи, которые в классической валентной структуре являются двойными ( $d$ ), слегка короче, чем те, которые формально являются простыми ( $s$ ). Этот факт уже был отмечен для бутадиена, его можно учесть, взяв  $|\beta_d| > |\beta_s|$ . Оказывается, что при этой модификации между связывающими и разрыхляющими зонами появляется щель. Связывающая зона простирается от  $\alpha + \beta_d + \beta_s$  до  $\alpha + \beta_d - \beta_s$ , а разрыхляющая — от  $\alpha - \beta_d + \beta_s$  до  $\alpha - \beta_d - \beta_s$ . Между зонами имеется щель величиной  $2|\beta_d - \beta_s|$ . *Щели между зонами* — это третья общая особенность, присущая бесконечным системам.

Концепция делокализованных орбиталей для бесконечных систем развита Блохом в 1928 г., фактически еще до того, как была разработана теория молекулярных орбиталей. Однако Блох не основывал свои делокализованные орбитали (называемые блоховскими орбиталями) на приближении ЛКАО, а так же как и авторы, представлял их себе в виде периодических волн, распространяющихся по всей решетке, конкретный вид которых определяется периодическим потенциалом ядер. Эта концепция естественнее всего следует из модели свободного электрона, т. е. электрона, не находящегося в каком-либо периодическом потенциале. Зоммерфельд был первым, кто применил эту модель к бесконечным системам, когда в 1928 г. он опубликовал свою теорию проводимости металлов.

Рассмотрим вначале одномерную модель свободных электронов, которую можно применить к линейным полиенам и сравнить с обсуждавшейся моделью Хюккеля. При этом будем игнорировать существование ядер и рассматривать электрон как находящийся в однородном потенциале по всей длине молекулы. Подробно проанализируем следствия из этого предположения,

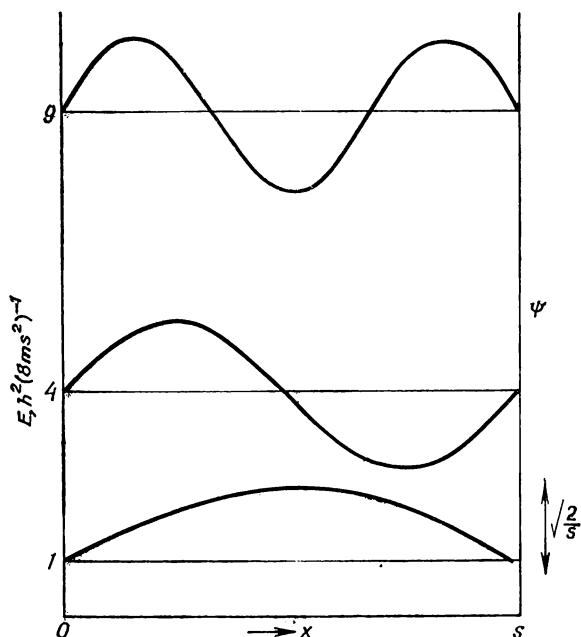


Рис. 10.8. Первые три уровня энергии и соответствующие волновые функции для частицы в одномерном ящике.

пользуясь тем преимуществом модели свободных электронов, что это одна из немногих задач, для которых уравнение Шрёдингера можно решить точно. Положим, что потенциал имеет постоянное нулевое значение внутри молекулы, но возрастает до бесконечного значения вне молекулы. В таком потенциале электрон имеет нулевую вероятность покинуть молекулу. Эта ситуация показана схематически на рис. 10.8. По очевидным причинам рассматриваемую модель часто называют задачей о *частице в потенциальном ящике*; в данном случае частицей является электрон.

Уравнение Шрёдингера для частицы, движущейся в одном измерении в нулевом потенциале, есть

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi. \quad (10.6)$$

Его решения имеют общий вид

$$\psi = N \sin \left[ \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} (x + k) \right], \quad (10.7)$$

где  $N$  и  $k$  — постоянные интегрирования.



Так как электрон движется в области  $0 \leq x \leq s$ , ограниченной бесконечно высокими потенциальными стенками, функция  $\psi$  должна быть равна нулю вне этого потенциала. Условие непрерывности функции  $\psi$  для всех значений  $x$  приводит к граничным условиям  $\psi = 0$  для  $x = 0$  и  $x = s$ .

Если  $\psi = 0$  при  $x = 0$ , то  $k = 0$ . Если  $\psi = 0$  при  $x = s$ , то

$$\psi(s) = N \sin \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} s = 0, \quad (10.8)$$

откуда

$$\left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} s = r\pi, \quad (10.9)$$

где  $r$  — целое число.

Выражение (10.9) определяет условие квантования энергии

$$E_r = \frac{\hbar^2 r^2}{8ms^2}. \quad (10.10)$$

Подстановка выражения (10.10) в (10.7) дает волновую функцию

$$\psi_r = N \sin \frac{\pi r x}{s}, \quad (10.11)$$

где каждая волновая функция и энергия помечены соответствующим значением целого числа  $r$ . Эти решения показаны на рис. 10.8, из которого становится очевидной аналогия с колебаниями натянутой струны.

Применяя решения задачи о «частице в потенциальном ящике» к описанию молекулярных  $\pi$ -орбиталей линейного полиена, следует связать длину молекулы  $s$  с числом атомов углерода в полиене. Если длина связи углерод — углерод равна  $d$  и имеется  $n$  двойных связей, то расстояние между первым и последним атомами углерода вдоль зигзагообразной цепи равно  $(2n - 1)d$ . Но это есть расстояние между первым и последним ядрами, и разумно предположить, что нулевой потенциал простирается еще на половину длины связи, так что эффективная длина молекулы равна  $s = 2nd$ . Эта простая модель фактически оказывается очень эффективной для предсказания длины волны первой полосы поглощения полиена, обусловленной возбуждением электрона на наинизшую незаполненную орбиталь (ср. с табл. 9.1). В случае, например, бутадиена, который имеет четыре  $\pi$ -электрона, наивысшая заполненная орбиталь — это  $\psi_2$ , а наинизшая незаполненная —  $\psi_3$ . Разность энергий между указанными уровнями можно получить из выражения (10.10) с учетом того, что  $s = 4d$

$$E_3 - E_2 = \frac{\hbar^2 (3^2 - 2^2)}{8m (4d)^2}. \quad (10.12)$$

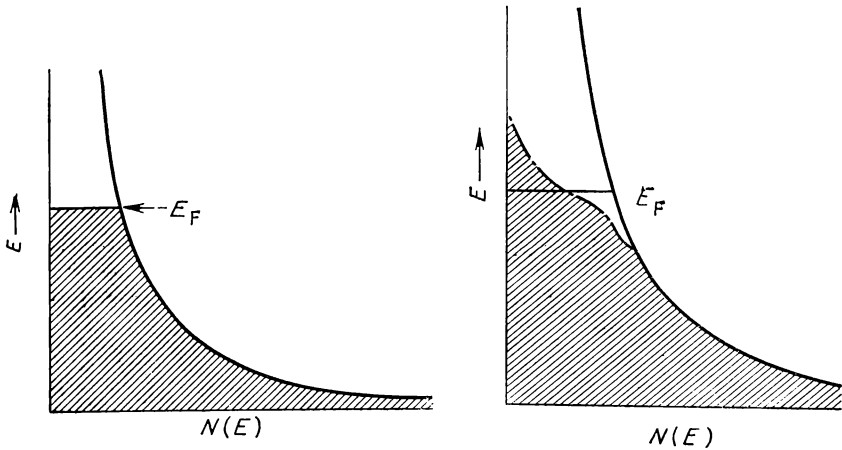


Рис. 10.9. Плотность состояний  $N(E)$  для одномерной модели свободного электрона.

Заштрихованная область — уровни, заполненные при 0 К.

Рис. 10.10. Плотность состояний для одномерной модели свободного электрона.

Заштрихованная область — уровни, заполненные при конечных температурах.

Взяв  $d$  равным 1,4 Å, получим, что полоса поглощения должна наблюдаться при

$$\lambda = \frac{hc}{E_3 - E_2} = 2068 \text{ Å}, \quad (10.13)$$

что очень близко к экспериментальному значению 2200 Å. Рассмотрение конечных полиенов на основе метода свободных электронов можно обобщить на случай бесконечной цепи. Выражения (10.10) и (10.11) остаются в силе, если выбраны те же граничные условия, что и в случае цепи конечной длины.

Из (10.10) получим, что плотность состояний на единичный интервал энергий есть

$$N(E) = 2 \frac{\partial r}{\partial E} = \frac{8ms^2}{h^2 r} = \left( \frac{8ms^2}{h^2 E} \right)^{1/2}. \quad (10.14)$$

В это определение множитель 2 включен как обычно, так как каждая орбиталь может принять два электрона.

Если каждый атом цепи вносит в систему один электрон, как в случае  $\pi$ -орбиталей полиена, то для  $N$  атомов заполнены  $N/2$  наинизших орбиталей. Для верхней заполненной орбитали  $r = N/2$ , и с учетом (10.10) это даст для уровня Ферми

$$E_F = \frac{h^2 N^2}{32ms^2}. \quad (10.15)$$

Для бесконечных цепей  $s/N$  — просто расстояние между соседними атомами ( $d$ ) и, следовательно, уровень Ферми равен

$$E_F = \frac{\hbar^2}{32md^2}. \quad (10.16)$$

Формула (10.14) графически отражена на рис. 10.9, затененная часть — уровни, заполненные вплоть до уровня Ферми. Выше этого уровня находятся незаполненные орбитали. Однако этот рисунок применим в действительности только при 0 К; выше этой температуры будет наблюдаться бoльцмановское распределение заселенностей уровней энергии выше  $E_F$  (и уменьшение заселенностей уровней ниже  $E_F$ ).

Обсуждение модели свободных электронов при температурах выше 0 К требует детального статистического рассмотрения, выходящего за рамки данной книги. Ограничимся замечанием, что при таких температурах распределение будет иметь общий вид, приведенный на рис. 10.10.

### 10.3. Металлы и твердые тела с ковалентной связью

Два описания бесконечного полиена, изложенные в предыдущем разделе (модель ЛКАО и модель свободного электрона), можно обобщить на случай трех измерений, что позволит дать полное описание ковалентных твердых тел и металлов.

Главное в обеих моделях — концепция энергетической зоны, а способ заполнения электронами энергетических зон в значительной мере определяет свойства твердых тел. Энергетические зоны таких ковалентных твердых тел, как алмаз, или полностью заполнены, или пусты, причем между наивысшим заполненным уровнем и наинизшим незаполненным уровнем имеется щель.

Металлы имеют частично заполненные зоны — именно это обуславливает такие их характерные свойства, как высокая тепло- и электропроводности. Необходимы ничтожные количества энергии, чтобы возбудить электроны из заполненных орбиталей на вакантные, и, поскольку эти орбитали делокализованы по всему металлу, энергия электронов может быть легко перераспределена. Аналогично происходит поглощение света любой длины волны, и, что довольно удивительно, именно этим обусловлено явление металлической отражательной способности.

Для реалистического описания трехмерных твердых тел необходимо в двух отношениях обобщить модели, развитые в предыдущем разделе. Во-первых, в модели ЛКАО, обычно называемой *приближением сильной связи* (так как электроны сильно связаны с ядрами через атомные орбитали), необходимо предусмотреть возможность наличия более чем одной атомной орбитали и более чем одного электрона для каждого атома. В модели сво-

бодного электрона нужно учесть потенциальную энергию притяжения электронов к отдельным ядрам. При учете такого потенциала, обладающего периодичностью пространственной решетки, модель свободных электронов становится моделью *почти свободных электронов*.

Вначале разберем следствия того, что для каждого атома имеется более чем одна атомная орбиталь. В качестве примера рассмотрим твердый бериллий. Предположим, что имеется решетка, в которой межатомные расстояния очень велики (в действительности металл имеет плотноупакованную гексагональную структуру, однако это не важно для качественных рассуждений). Энергетические зоны будут концентрироваться вблизи орбитальных энергий свободных атомов ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  и т. д.), причем зоны будут очень узкими, так как ширина зоны определяется интегралом взаимодействия между орбиталями соседних атомов. Так, в предыдущем разделе было показано, что ширина зон линейного полиена пропорциональна резонансному интегралу  $\beta$ .

Если теперь представить себе, что постоянная решетки постепенно уменьшается, то зоны станут шире, однако они все еще будут концентрироваться вблизи орбитальных энергий свободных атомов. При определенных критических постоянных решетки две соседние зоны могут стать настолько широкими, что они перекроют друг друга по энергии, и в этом случае нужно будет говорить об одной составной зоне, а не о двух отдельных зонах. Рис. 10.11 схематически иллюстрирует эту ситуацию для случая твердого бериллия. Для постоянной решетки, соответствующей реальному кристаллу, зоны, возникающие из  $2s$ - и  $2p$ -уровней атомов, перекрываются; однако  $1s$ -зона еще полностью отделена от  $2s$ -зоны.

Каждый атом бериллия вносит в твердое тело четыре электрона. Два из них поступают с  $1s$ -орбитали атома; их достаточно, чтобы полностью заполнить  $1s$ -зону. Два других поступают с  $2s$ -орбитали, они полностью заполняют  $2s$ -зону. Поэтому при больших постоянных решетки основным состоянием твердого тела было бы состояние с заполненными  $1s$ - и  $2s$ -зонами, причем между  $2s$ -зоной и вакантной  $2p$ -зоной имелась бы энергетическая щель. В противоположность случаю металла требовалась бы значительная энергия, равная величине щели между  $2s$ - и  $2p$ -зонами, чтобы забросить электроны с заполненных уровней на вакантные, и эту энергию должен был бы дать какой-то внешний источник, например свет или электрическая батарея. Твердый бериллий с большой постоянной решетки был бы изолятором.

Однако при равновесном межатомном расстоянии в твердом бериллии  $2s$ - и  $2p$ -зоны перекрываются и вместе они способны принять по восемь электронов от каждого атома. Поэтому два

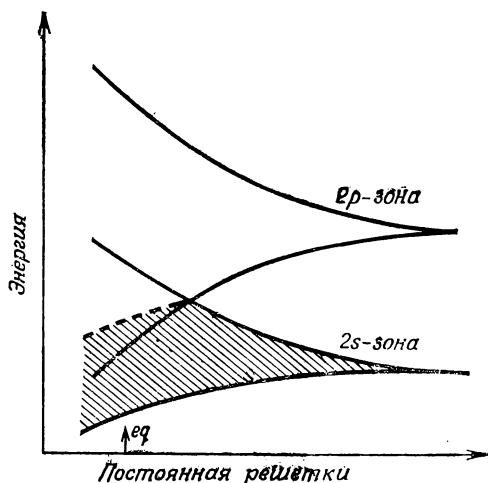


Рис. 10.11. Схематическая диаграмма уширений зон для решетки Ве как функций постоянной решетки.

--- уровень заполнения;  $eq$  — равновесное значение расстояния между атомами.

электрона, которые фактически предоставляются атомами, лишь частично заполняют объединенную зону и энергетическая щель между заполненными и вакантными уровнями отсутствует. Таким образом твердый бериллий — типичный металл.

Вопрос, является ли твердое тело металлом или неметаллом, зависит от трех факторов. Во-первых, от разности орбитальных энергий в изолированных атомах, во-вторых, от величины постоянной решетки и, в-третьих, от числа электронов, предоставляемых атомами. Так, твердый литий был бы металлом, даже если бы  $2s$ - и  $2p$ -зоны не перекрывались, поскольку  $2s$ -зона заполнена только наполовину. Переходные элементы являются металлами вследствие неполного заполнения зон, возникающих из  $nd$ -орбиталей, а также благодаря перекрыванию  $nd$ -зон с  $(n+1)s$ - и  $(n+1)p$ -зонами.

Увеличение давления на твердое тело уменьшит постоянную решетки, что приведет к уширению зон. Как впервые было отмечено Берналом, можно полагать, что при достаточно больших давлениях все твердые тела будут обладать металлической проводимостью, поскольку даже для тех твердых тел, которые в обычном состоянии являются изоляторами, при больших давлениях будет наблюдаться перекрывание между наивысшей по энергии заполненной зоной и наинизшей по энергии незаполненной зоной. Было обнаружено [2], что водород при 4,2 К и давлении в несколько мегабар обладает металлической проводи-

мостью. Алмаз и кварц также были переведены в металлическую форму.

При обсуждении твердых тел на основе модели свободных электронов удобно исходить из выражений (10.10) и (10.11) и определить величину  $k$  при помощи соотношения

$$k = \frac{\pi r}{s}. \quad (10.17)$$

Заметим, что эта величина имеет размерность обратной длины. После подстановки (10.17) в (10.11) волновая функция примет вид

$$\psi_k = N \sin kx, \quad (10.18)$$

Длина волны, соответствующая этой функции, есть  $2\pi/k$ .

Подстановка (10.17) в (10.10) дает для энергии выражение

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (10.19)$$

Отметим, что в выражениях (10.18) и (10.19) каждое решение уравнения Шрёдингера было помечено индексом  $k$ , а не  $r$ . Для бесконечных систем ( $s \rightarrow \infty$ )  $k$  становится непрерывной переменной, изменяющейся в пределах  $[0, \infty]$  и спектр энергий такой системы становится непрерывным.

Выражение (10.18) удовлетворяет граничному условию, что волновая функция равна нулю в начале и в конце решетки. Для бесконечных систем такое граничное условие становится неадекватным, а уже упомянутое циклическое граничное условие Борна — фон Кармана допускает второе независимое решение

$$\psi'_k = N \cos kx. \quad (10.20)$$

Оно имеет ту же энергию, что и  $\psi_k$ . Эти две функции,  $\psi_k$  и  $\psi'_k$ , имеют одну и ту же длину волны, но различаются по фазе на  $\pi/2$ . Поскольку  $\psi_k$  и  $\psi'_k$  имеют одну и ту же энергию, из уравнений (7.21) — (7.24) следует, что можно ввести альтернативное описание системы в терминах набора комплексных функций

$$\theta_k = e^{ikx}, \quad (10.21)$$

где  $k$  — непрерывная переменная, изменяющаяся в области  $-\infty < k < +\infty$ . Сказанное следует из определения тригонометрических функций

$$\begin{aligned} e^{ikx} &= \cos kx + i \sin kx, \\ e^{-ikx} &= \cos kx - i \sin kx. \end{aligned} \quad (10.22)$$

Теперь можно рассмотреть, как периодический потенциал ядер возмущает уровни энергии. Для близких к нулю значений

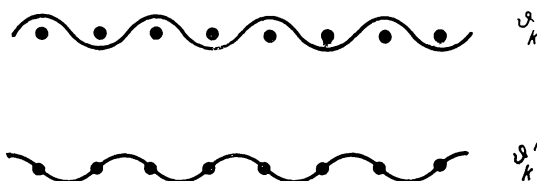


Рис. 10.12. Волны свободных электронов, сильно возмущенные периодическим потенциалом решетки.

$|k|$  длина волны свободных электронов велика, такие волны будут чувствовать лишь усредненный по большому интервалу периодический потенциал, и их энергия изменится незначительно. Для очень больших значений  $|k|$  длина волны будет мала по сравнению с постоянной решетки, и на интервал, в котором потенциал лишь слегка изменяется, будет приходиться много осцилляций волны; влияние потенциала на эти короткие волны также будет небольшим. Однако для промежуточных значений  $|k|$  длина волны приблизительно равна постоянной решетки или простому кратному (например, 2) постоянной решетки. Эти волны в сильной степени подвергнутся влиянию периодического потенциала.

Рассмотрим, например, значение  $|k|$ , для которого длина волны есть удвоенная постоянная решетки. Для этого значения  $|k|$  можно выбрать такие два решения, что узлы одного и пучности другого совпадут с положениями ядер, как показано на рис. 10.12. Такие волны с нужными фазами всегда можно построить из линейных комбинаций  $\cos kx$  и  $\sin kx$  или  $e^{ikx}$  и  $e^{-ikx}$ . В модели свободных электронов обе эти волны имеют одинаковую энергию, однако периодический потенциал ядер будет, очевидно, оказывать большее стабилизирующее влияние на волну с пучностями на ядрах и намного меньшее влияние на волну с

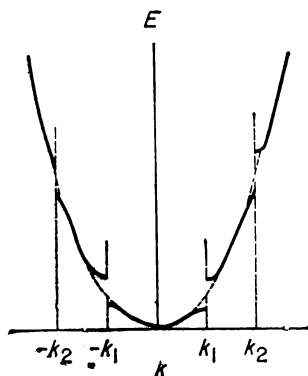


Рис. 10.18. Уровни энергии в одномерной модели свободного электрона (— — — —) и в модели почти свободного электрона (————) как функции  $k$ .

В модели почти свободного электрона энергетические щели возникают для  $|k| = |k_1|$  и  $|k| = |k_2|$ .

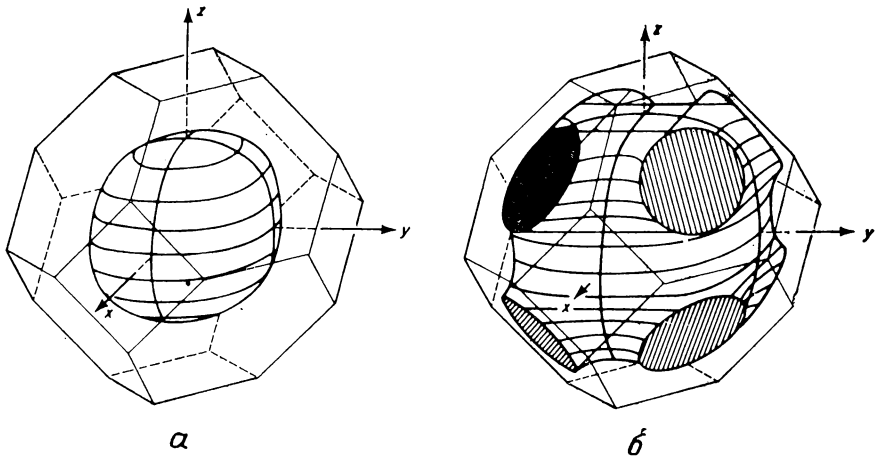


Рис. 10.14. Форма первой зоны Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки.

Показаны поверхности постоянной энергии в  $k$ -пространстве для: а — почти пустой зоны и б — почти заполненной зоны.

узлами на ядрах. Другими словами, периодический потенциал снимает вырождение двух состояний, причем расщепление проявляется как щель в спектре энергий. Состояния на вершине зоны с меньшей энергией имеют волновые функции, подобные  $\theta_k$ , а состояния вблизи дна зоны с большей энергией имеют волновые функции, подобные  $\theta'_k$ .

Разрешенные уровни энергии как функции  $k$  схематически приведены на рис. 10.13. Для некоторых значений  $|k|$ , определяемых величиной постоянной решетки, по только что объясненным причинам имеются разрывы в спектре энергий. Эти щели делят  $|k|$  пространство на зоны, называемые *зонами Бриллюэна*. Область от  $|k|=0$  до первого разрыва называют *первой зоной Бриллюэна*, от этого места до второго разрыва — *второй зоной Бриллюэна* и т. д.... Эти зоны измеряют в обратных длинах, поскольку именно такова размерность  $k$ .

Модель почти свободных электронов в трех измерениях следует схеме, только что описанной для случая одного измерения, отличаясь от нее одной важной новой особенностью. Волны свободных электронов в трех измерениях можно получить путем обобщения (10.21), а именно

$$\theta_{k_x k_y k_z} = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}. \quad (10.22)$$

Можно считать, что  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  образуют три компонента вектора

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z). \quad (10.23)$$



Поскольку постоянная решетки различна для разных направлений в кристалле, разрывы энергий наблюдаются в разных направлениях для различных значений  $k$ . Эти значения определяют поверхность в «обратном»  $k$ -пространстве, а в трехмерных решетках они определяют трехмерные зоны Бриллюэна. Таким образом,  $k$ -пространство разбито на зоны, точный вид которых зависит от структуры кристалла. В пределах зон энергия является непрерывной функцией  $k$ , однако при пересечении границ зон энергия претерпевает скачок.

На рис. 10.14 показана форма зоны Бриллюэна для гранцентрированной кубической решетки, структурой которой обладают многие металлы. Это правильный многогранник с гексагональными и квадратными гранями. Поверхности постоянной энергии вблизи дна первой зоны примерно сферической формы, как показано на рис. 10.14, а, что находится в согласии с моделью свободных электронов, но наверху зоны они искажены многогранником, как показано на рис. 10.14, б. Точки зоны с наибольшей энергией соответствуют вершинам многогранника.

#### 10.4. Полупроводники

В проведенных выше рассуждениях было принято, что твердые тела являются либо изоляторами, либо проводниками. Существует промежуточная категория — полупроводники. Ввиду их практической важности уместно дать краткое описание их свойств.

Если наивысшая по энергии полностью заполненная зона отделена от наинизшей по энергии пустой зоны небольшой энергетической щелью, то некоторые электроны могут быть термически возбуждены из заполненной зоны в пустую. Наивысшую заполненную зону часто называют *валентной зоной*, а пустую зону — *зоной проводимости*, поскольку любые электроны, попадающие на нее, будут проводить электричество.

Число термически возбужденных электронов определяется статистическими законами (точнее говоря, так называемой статистикой Ферми — Дирака), однако наиболее важный критерий состоит в том, что их число будет значительным, только если энергетическая щель порядка или менее  $kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана).

Чем выше температура, тем больше число электронов проводимости, так что с увеличением температуры проводимость будет возрастать, а сопротивление уменьшаться. Это отличается от ситуации для металлов, сопротивление которых *растет* с увеличением температуры, что объясняется движением ядер. Движение ядер, проявляющееся в виде колебаний решетки, стремится разрушить идеальную трансляционную симметрию решетки. Это

возмущает электронные волновые функции и эффективно уменьшает длину, на которой они делокализованы.

В дополнение к проводимости, создаваемой термически возбужденными электронами в зоне проводимости, существует также проводимость, обусловленная вакансиями в валентной зоне. Говорят, что зона проводимости дает проводимость  $n$ -типа ( $n$  соответствует отрицательным электронам), а валентная зона дает проводимость  $p$ -типа ( $p$  соответствует положительной дырке). Конечно, оба типа проводимости обусловлены движением электронов вдоль электростатического поля.

Поскольку большинство энергетических уровней зоны пусты, проводимость  $n$ -типа можно представить себе как неограниченное движение электронов вдоль решетки от одного участка к другому. Однако в случае проводимости  $p$ -типа электрон может перемещаться только тогда, когда на близлежащем участке в направлении поля имеется незаполненный уровень, а переход электронов на вакансию вдоль поля эквивалентен движению положительных вакансий в направлении, противоположном полю. Это схематически проиллюстрировано рис. 10.15.

Возбуждение электронов из валентной зоны в зоны проводимости может быть также стимулировано светом с частотой, достаточной, чтобы покрыть энергетическую щель. Необходимое для этого условие имеет вид

$$h\nu > E_C - E_F,$$

где  $E_C$  — энергия дна зоны проводимости, а  $E_F$  — уровень Ферми. Создаваемую таким путем проводимость называют *фотопроводимостью*.

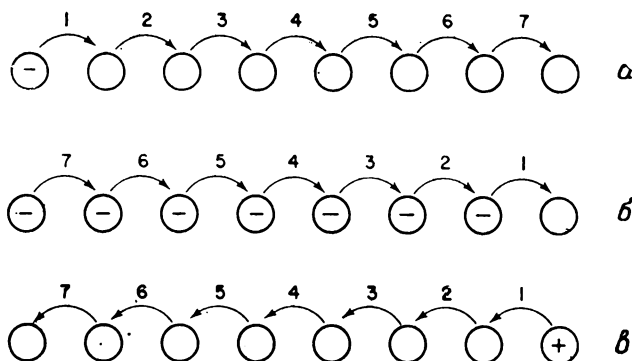


Рис. 10.15. Движение электронов последовательными скачками (пронумерованными в том порядке, как они происходят) в направлении электрического поля.  $a$  — почти пустая зона;  $b$  — почти заполненная зона. Случай  $v$  эквивалентен движению положительной дырки в направлении, противоположном полю, как это показано в  $b$ .

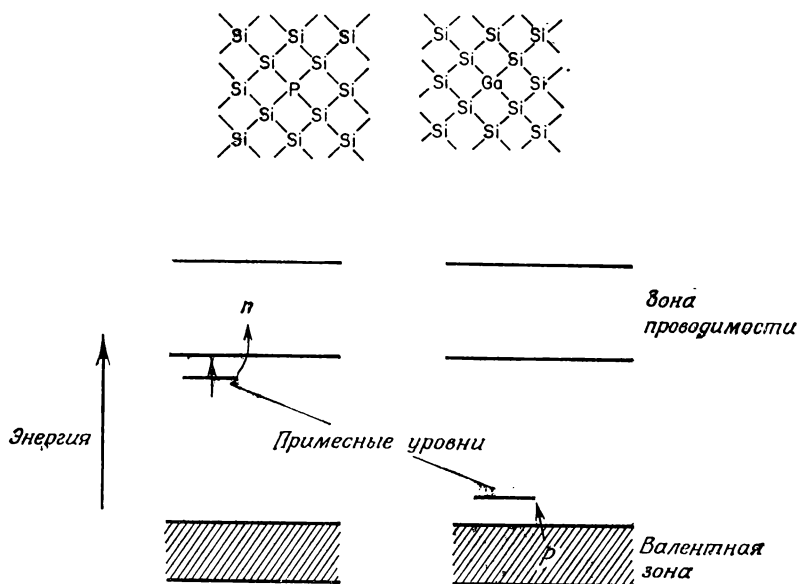


Рис. 10.16. Уровни энергии в примесных полупроводниках.

Как показано на рисунке, проводимость обусловлена возбуждением электронов с или на примесные уровни.

Германий и кремний, для которых щели между зонами составляют примерно 60 и соответственно  $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , являются типичными полупроводниками. Проводимость кремния при  $20^\circ\text{C}$  составляет приблизительно  $10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ , что лежит между значениями, типичными для изолятора ( $10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и металла ( $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Эти вещества называют *собственными полупроводниками*, поскольку их проводимость — это свойство чистого элемента. По-видимому, большее значение имеют так называемые примесные полупроводники, служащие основой транзисторов.

Даже небольшое количество примеси, включенной в идеальную решетку, или дефекты решетки, такие, как неправильно расположенный атом, могут изменить структуру зон Бриллюэна. Тщательно подобранные примеси могут оказать особенно большое влияние, а это чрезвычайно важно для практических целей.

Примеси для «легирования» кремния или германия представляют собой элементы, имеющие один лишний электрон в валентной оболочке, такие, как фосфор или мышьяк, или элементы, имеющие в валентной оболочке дефицит одного электрона, такие, как галлий или индий.

Если в решетку кремния добавить фосфор, он займет место одного из атомов кремния, но внесет в систему один дополнительный электрон. Это почти так, как если бы в решетку добавили ион  $\text{Si}^-$ . Поскольку валентная зона кристалла заполнена, эти дополнительные электроны должны перейти в зону проводимости. Таким образом, примесь фосфора дает проводимость  $n$ -типа. Элемент третьей группы, например галлий, будет при введении в решетку почти эквивалентен иону  $\text{Si}^+$  и, таким образом, создаст дырку в зоне проводимости, так что возникнет проводимость  $p$ -типа.

Проводимости  $n$ - и  $p$ -типов можно различить при помощи так называемого *эффекта Холла*. Если перпендикулярно электрическому полю  $\mathbf{E}$  приложить магнитное поле  $\mathbf{H}$ , то как на электроны, так и на положительные дырки будут действовать силы, нормальные к плоскости  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$ , но направления этих сил будут противоположными. Таким образом, исследуя ориентацию тока в направлении, перпендикулярном  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E}$ , можно определить, обусловлена проводимость электронами или дырками.

Более подробный анализ зонной структуры кремния и германия показывает, что уровни энергии, обусловленные примесями, не полностью поглощаются в структуру зон Бриллюэна чистого кристалла. Скорее, они представляют собой локализованные примесные уровни, которые расположены или чуть выше уровня Ферми чистого кристалла (для примесей элементов третьей группы), или чуть ниже дна зоны проводимости чистого кристалла (для примесей элементов пятой группы). Это показано схематически на рис. 10.16. Именно термическое возбуждение электронов на или с этих примесных уровней обуславливает проводимость, и, следовательно, примесные полупроводники имеют такую же температурную зависимость проводимости, как и собственные полупроводники.

Химики в течение длительного времени занимались изучением свойств изолированных атомов, молекул или ионов. В настоящее время, по-видимому, наблюдается рост исследований в области химии твердого тела. Введенные в данной главе концепции, являющиеся составной частью физики твердого тела, вероятно, будут приобретать в будущем все большее значение для химии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Abrahams S. C., Robertson J. M., White J. G., Acta Cryst., 2, 238 (1949).
2. Yakalov Y., New Scientist, 71, 478 (1976).

## Теория возмущений

### 11.1. Решение уравнения Шрёдингера для возмущенных систем

В данной главе будет показано, как можно определить волновые функции и энергии сложной задачи, исходя из известных волновых функций и энергий связанной с ней более простой задачи. Этот метод известен как *теория возмущений*, его применимость основана на предположении, что разность между гамильтонианами сложной и более простой систем, которую будем называть *гамильтонианом возмущения*, лишь слабо влияет на энергии и волновые функции.

Как видно из следующих трех примеров, теория возмущений находит широкое применение в физике и химии.

Большая часть сведений о структуре и свойствах молекул получена путем изучения влияния электрических или магнитных полей на молекулярные спектры. Изменения спектров, индуцированные электрическим полем (эффект Штарка) или магнитным полем (эффект Зеемана), обычно интерпретируют при помощи теории возмущений, в которой влияние электрического или магнитного поля рассматривают как возмущение к гамильтониану свободной молекулы.

В гл. 7 было показано, что при решении уравнения Шрёдингера для молекул, обладающих симметрией, весьма удобны методы теории групп. В некоторых случаях оказывается полезным установить связь между решениями для молекулы с низкой симметрией и решениями для молекулы, обладающей высокой симметрией. Например, и пиридин  $C_5H_5N$ , и толуол  $C_6H_5CH_3$  обладают низкой симметрией, однако их можно связать с бензолом, обладающим высокой симметрией  $D_{6h}$ , рассматривая в первом случае в качестве возмущения замену группы  $CH$  атомом  $N$ , а во втором — замену  $H$  на группу  $CH_3$ . Такой подход выявляет тесную связь некоторых физических и химических свойств этих трех молекул, например их ультрафиолетовых спектров поглощения.

По-видимому, наиболее важно применение теории возмущений в теории валентности для расчета уровней энергии комплексов переходных металлов. В гл. 12 будет показано, что часто энергии  $d$ -электронов подобных атомов (и их ионов) слабо изменяются, если поместить такой атом в окружение, где он будет

испытывать влияние электростатического поля соседних атомов или ионов. Так, спектры ионов переходных металлов в растворе или в твердом теле можно интерпретировать в терминах возмущения, оказываемого соседними атомами (поле лигандов, или кристаллическое поле) на спектр свободного иона.

Уравнения теории возмущений основаны на предположении, что как волновая функция, так и энергия состояния являются плавно изменяющимися функциями силы возмущения и что их можно разложить в степенные ряды по параметру, характеризующему величину возмущения. Если гамильтониан рассматриваемой системы есть  $\mathcal{H}$ , а гамильтониан невозмущенной, или эталонной, системы  $\mathcal{H}^0$ , то величина возмущения измеряется величиной  $\lambda'$ , определяемой соотношением

$$\mathcal{H} - \mathcal{H}^0 = \lambda \mathcal{H}', \quad (11.1)$$

где  $\mathcal{H}'$  содержит алгебраические выражения, явно описывающие возмущение.

Когда возмущение обусловлено наложением внешнего поля, в качестве  $\lambda$  можно взять напряженность поля. Так, для электрона в однородном электрическом поле  $F_z$ , приложенном в направлении оси  $z$ , потенциальная энергия (в атомных единицах) равна  $F_z \cdot z$ . Рассматривая это выражение как возмущение, можно в качестве параметра, определяющего величину возмущения, взять  $\lambda = F_z$ , а в качестве множителя, определяющего вид возмущения,  $\mathcal{H}' = z$ . Когда возмущение создается единственной в своем роде ситуацией, например заменой одного атома другим,  $\lambda$  становится формальным параметром, который может иметь физический смысл только для одного конкретного значения.

Если разложения энергии и волновой функции по степеням  $\lambda$  записать как

$$E = E^0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots, \quad (11.2)$$

$$\Psi = \Psi^0 + \lambda \Psi' + \lambda^2 \Psi'' + \dots, \quad (11.3)$$

то величины  $E'$ ,  $\Psi'$  и т. д. выражаются через производные  $E$  и  $\Psi$  при  $\lambda = 0$ :

$$\begin{aligned} E' &= (dE/d\lambda)_0, \quad \Psi' = (d\Psi/d\lambda)_0, \\ E'' &= \frac{1}{2} (d^2E/d\lambda^2)_0, \quad \Psi'' = \frac{1}{2} (d^2\Psi/d\lambda^2)_0 \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (11.4)$$

Подстановка (11.2) и (11.3) в уравнение Шрёдингера

$$(\mathcal{H} - E) \Psi = 0 \quad (11.5)$$

даёт

$$[\mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}' - (E^0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots)] (\Psi^0 + \lambda \Psi' + \lambda^2 \Psi'' + \dots) = 0. \quad (11.6)$$

Если это уравнение справедливо для любых значений  $\lambda$ , то множители при каждой степени  $\lambda$  должны порознь быть равны нулю. Например, взяв в (11.6) члены, не зависящие от  $\lambda$ , получим

$$(\mathcal{H}^0 - E^0) \Psi^0 = 0. \quad (11.7)$$

Это уравнение Шрёдингера для невозмущенного гамильтониана  $\mathcal{H}^0$ .

Объединив в выражении (11.6) члены, пропорциональные первой степени  $\lambda$ , получим

$$\lambda [(\mathcal{H}^0 - E^0) \Psi' + (\mathcal{H}' - E') \Psi^0]. \quad (11.8)$$

Отсюда следует, что

$$(\mathcal{H}^0 - E^0) \Psi' + (\mathcal{H}' - E') \Psi^0 = 0. \quad (11.9)$$

Это соотношение известно как *уравнение первого порядка теории возмущений*. Оно, так же как и само уравнение Шрёдингера, является дифференциальным уравнением, которое в принципе можно решить и найти  $E'$  и  $\Psi'$ . На практике это уравнение обычно решают при помощи такого же подхода, который был описан в разд. 6.3, выбирая базис разложения для  $\Psi'$  и находя коэффициенты в нем. Наиболее удобны в качестве базиса решения уравнения (11.7), т. е. невозмущенные состояния или состояния нулевого приближения.

Остановимся теперь на одном конкретном решении уравнения (11.7),  $\Psi_m^0$ ,  $E_m^0$ , которое под влиянием возмущения переходит в волновую функцию  $\Psi_m$  с энергией  $E_m$ . Уравнение первого порядка теории возмущений для этого состояния, согласно (11.9), есть

$$(\mathcal{H}^0 - E_m^0) \Psi_m' + (\mathcal{H}' - E_m') \Psi_m^0 = 0. \quad (11.10)$$

Разложим теперь волновую функцию первого порядка по невозмущенным волновым функциям

$$\Psi_m' = \sum_n c_n' \Psi_n'. \quad (11.11)$$

Подставляя это соотношение в (11.10), получим

$$\sum_n c_n' (\mathcal{H}^0 - E_m^0) \Psi_n^0 + (\mathcal{H}' - E_m') \Psi_m^0 = 0. \quad (11.12)$$

Умножая (11.12) слева на  $\Psi_m^0$  (точнее, на комплексно сопряженное ей выражение) и интегрируя по координатному пространству, получим уравнение

$$\sum_n c_n' (H_{mn}^0 - E_m^0 S_{mn}) + (H_{mm}' - E_m' S_{mm}) = 0, \quad (11.13)$$

где интегралы обозначены так же, как и в (6.48) и (6.50). Так как разложение производится по собственным функциям  $\mathcal{H}^0$ , а

их можно считать нормированными, то, согласно (6.35) и (6.40), получим

$$S_{mn} = \delta_{mn} \quad (11.14)$$

и

$$H_{mn}^{\circ} = E_n^{\circ} \delta_{mn}. \quad (11.15)$$

Отсюда следует, что только последний член в выражении (11.13) не равен нулю, и из него получим

$$E'_m = H'_{mm} = \int \Psi_m^{\circ} \mathcal{H}' \Psi_m^{\circ} dv. \quad (11.16)$$

Эту величину называют *энергией первого порядка*. По аналогии с (5.9) ее можно рассматривать как среднее значение оператора  $\mathcal{H}'$  по невозмущенному состоянию  $\Psi_m^{\circ}$ .

Волновая функция первого порядка (11.11) получается последовательным умножением (11.12) на каждую из невозмущенных базисных функций, отличных от  $\Psi_m^{\circ}$ . Так, умножая на  $\Psi_r^{\circ}$  и интегрируя, получим уравнение

$$\sum_n c'_n (H_{rn}^{\circ} - E_m^{\circ} S_{rn}) + (H'_{rm} - E'_m S_{rm}) = 0, \quad (11.17)$$

которое, согласно (11.14) и (11.15), сводится к

$$c'_r (E_r^{\circ} - E_m^{\circ}) + H'_{rm} = 0, \quad (11.18)$$

откуда

$$c'_r = \frac{H'_{rm}}{E_m^{\circ} - E_r^{\circ}}. \quad (11.19)$$

Волновая функция первого порядка поэтому равна

$$\Psi'_m = \sum_n' \left( \frac{H'_{nm}}{E_m^{\circ} - E_n^{\circ}} \right) \Psi_n^{\circ}, \quad (11.20)$$

где штрих над знаком суммирования указывает, что исключен член с  $n = m$ .

Из выражения (11.20) видно, что вклад любой базисной функции в волновую функцию первого порядка зависит от двух факторов. Первый фактор — величина интеграла взаимодействия

$$H'_{mn} = \int \Psi_n^{\circ} \mathcal{H}' \Psi_m^{\circ} dv. \quad (11.21)$$

Из результатов обсуждения таких интегралов в гл. 7 известно, что для того, чтобы интеграл был отличен от нуля, необходимо, чтобы обе базисные функции принадлежали одному и тому же типу симметрии группы симметрии гамильтониана  $\mathcal{H}$ .

Второй фактор — член в знаменателе:  $E_m^{\circ} - E_n^{\circ}$ . Из (11.19) следует, что состояния, которые в невозмущенной системе имеют



энергии, близкие к энергии  $\Psi_m^0$ , при прочих равных условиях внесут больший вклад в  $\Psi'_m$ , чем состояния, имеющие сильно отличающуюся энергию. Очевидно, разложение (11.20) неприменимо, если  $E_m^0 = E_n^0$  и  $H'_{mn}$  не равно нулю. Для таких случаев вырождения необходимы специальные методы теории возмущений.

В данной книге понадобится еще одно выражение теории возмущений, представляющее к тому же общий интерес, — это *энергия второго порядка*. Ее можно получить из слагаемых выражения (11.6), имеющих порядок  $\lambda^2$ . Для данного состояния  $m$  они имеют вид

$$(\mathcal{H}^0 - E_m^0) \Psi''_m + (\mathcal{H}' - E'_m) \Psi'_m - E''_m \Psi_m^0 = 0. \quad (11.22)$$

Разлагая  $\Psi''$  по базисным функциям, как это было сделано в (11.11),

$$\Psi''_m = \sum_n c''_n \Psi_n^0 \quad (11.23)$$

и пользуясь (11.11), преобразуем (11.22) в

$$\sum_n [c''_n (\mathcal{H}^0 - E_m^0) \Psi_n^0 + c'_n (\mathcal{H}' - E'_m) \Psi_n^0] - E''_m \Psi_m^0 = 0. \quad (11.24)$$

Умножая это выражение слева на  $\Psi_m^0$  и интегрируя, после учета (11.14)—(11.16) получим

$$\sum_n c'_n H'_{mn} - E''_m = 0, \quad (11.25)$$

откуда, учитывая полученное ранее выражение для коэффициентов (11.19), найдем

$$E''_m = \sum_n' \frac{H'_{mn} H'_{nm}}{E_m^0 - E_n^0}. \quad (11.26)$$

Все числители в (11.26) положительны и равны  $(H'_{mn})^2$  для действительных волновых функций или  $|H'_{mn}|^2$  для комплексных волновых функций. Отсюда заключаем, что состояния  $\Psi_n^0$ , находящиеся по энергии выше, чем  $\Psi_m^0$ , дают отрицательный вклад в энергию второго порядка, а состояния, более низкие по энергии, — положительный вклад. Выше уже были получены выражения такого типа для случая только двух взаимодействующих состояний — (6.69) и (6.70). Видно, что эти выражения согласуются с более общими формулами теории возмущений (11.16) и (11.26).

В заключение заметим, что выражение (11.26) так же, как и (11.20), неприменимо для случая взаимодействующих вырожденных состояний. Для вырожденных состояний невозмущенной системы необходимо сначала найти такие комбинации состоя-

ний, которые не взаимодействуют между собой (интегралы  $H'_{mn}$  равны нулю), после чего можно применять стандартные выражения теории возмущений. Искомые комбинации всегда можно найти, решая секулярное уравнение (6.74) с гамильтонианом  $\mathcal{H}'$  для каждого набора вырожденных состояний.

## 11.2. Уровни энергии многоэлектронных атомов

В гл. 3 и 4 на основе концепции электронных орбиталей и принципа заполнения было дано описание электронной структуры основных состояний атомов. Электронные состояния идентифицируются в первую очередь заданием распределения электронов по атомным орбиталям. Это определяет так называемую *электронную конфигурацию* состояния. Возможность реализации той или иной конфигурации ограничивается принципом Паули, согласно которому ни одна орбиталь не может содержать более двух электронов.

Для частично заполненных оболочек  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталей существует несколько способов распределения электронов по орбиталям и приписывания спинов этим электронам, удовлетворяющих принципу Паули. Вследствие отталкивания между электронами не все эти распределения соответствуют одной и той же энергии. Так, два электрона на одной  $p$ -орбитали будут отталкиваться сильнее, чем два электрона на различных  $p$ -орбиталях. Таким образом, одна электронная конфигурация может привести к нескольким атомным состояниям, имеющим разные энергии.

В ССП-модели атомной структуры, которая была описана в разд. 3.4, отталкивание электронов учитывается только через сферически усредненную электронную плотность и, следовательно, при определении энергии конфигурации не принимается во внимание конкретное распределение электронов по орбиталям. Однако сферически усредненное отталкивание между электронами объясняет основные особенности энергий атомов, а разность между ним и точным отталкиванием для конкретного атомного состояния можно рассматривать как возмущение. Именно успех этой основанной на теории возмущений модели позволяет обычно предполагать, что для всех состояний, возникающих из данной конфигурации, можно использовать один и тот же набор орбиталей.

Существуют и другие, магнитные по своему происхождению, эффекты, влияющие на уровни энергии атомов. Электрон, движущийся вокруг ядра, может создать магнитное поле, которое будет взаимодействовать со спиновым магнитным моментом электрона. Это называется *спин-орбитальной связью*. Различные ориентации электронного спина относительно орбитального

магнитного поля соответствуют разным энергиям. Спин-орбитальная связь представляет собой еще одно возмущение атомного гамильтониана, невозмущенные волновые функции которого найдены без учета спин-орбитальной связи. Величина рассматриваемого возмущения возрастает с увеличением заряда ядра, так как чем ближе электроны к ядру, тем быстрее они движутся и, следовательно, тем большие магнитные поля они создают. Для очень тяжелых атомов (например, актиноидов) спин-орбитальная связь может стать более сильным возмущением, чем возмущение за счет той части электронного отталкивания, которая остается после усреднения по углам.

Сказанное выше можно проиллюстрировать на примере любого многоэлектронного атома. В правой колонке табл. 11.1 приведены найденные методами атомной спектроскопии волновые

Таблица 11.1

**Схема возмущений атомных состояний, показывающая влияние двух возмущений (электронного отталкивания и спин-орбитальной связи) на первые две конфигурации атома углерода**

Конфигурация	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Терм	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Состояние	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Вырож- дение	
1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2140,6	{ <sup>3</sup> P <sup>1</sup> D <sup>1</sup> S	29,6	{ <sup>3</sup> P <sub>0</sub> <sup>3</sup> P <sub>1</sub> <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	0 16,4 43,5	1 3 5	
			10193,7	<sup>1</sup> D <sub>2</sub>	10193,7	5	
			21648,4	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	21648,4	1	
				<sup>3</sup> P <sub>0</sub>	60333,8	1	
				<sup>3</sup> P <sub>1</sub>	60353,0	3	
1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p3s	60775,6	{ <sup>3</sup> P <sup>1</sup> P	60373,4	{ <sup>3</sup> P <sub>0</sub> <sup>3</sup> P <sub>1</sub> <sup>3</sup> P <sub>2</sub>	60393,5	5	
			61982,2	<sup>1</sup> P <sub>1</sub>	61982,2	3	
			(Влияние электронного оттал- кивания)		(Влияние спин-орбитальной связи)		

числа (значения обратной длины волны в  $\text{см}^{-1}$ ) нескольких первых состояний атома углерода. Именно такие единицы измерения приняты в электронной спектроскопии, их можно преобразовать в значения энергии, измеряемые в  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , путем умножения на 0,01196.

Наиниžшая по энергии конфигурация атома углерода —  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Как будет видно далее, она допускает 15 разных способов размещения электронов по трем  $2p$ -орбиталям. Они группируются в пять различных атомных состояний, степень вырождения которых показана в таблице. Вырождение будет снято, если атом поместить в магнитное поле (зеемановское расщепление уровней). Первая возбужденная конфигурация получается

путем забрасывания электрона из  $2p$ -оболочки на  $3s$ -, что дает конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p 3s$ . Для этой конфигурации возможно 12 разных способов размещения электронов, и, как показано в таблице, возникают четыре различных атомных состояния.

В левой колонке табл. 11.1 приведены волновые числа для двух конфигураций, определенные как средние (взвешенные с соответствующими степенями вырождения) по атомным состояниям. Видно, что разность между ними ( $58\,635\text{ см}^{-1}$ ) велика по сравнению с расстояниями между состояниями, возникающими из данной конфигурации. В нашей схеме эти энергии можно взять в качестве невозмущенных энергий [решений уравнения (11.7)].

Во второй колонке приведены результаты учета возмущения, обусловленного частью электронного отталкивания, не обладающей сферической симметрией. Основная конфигурация расщепляется на три так называемых *терма*, а возбужденная конфигурация — на два термина. Этим терминам приписывают спектроскопические обозначения, указывающие полный орбитальный угловой момент и полный спиновый угловой момент электронов.

Орбитальный угловой момент отдельного электрона в атоме определяется квантовым числом  $l$  занимаемой им орбитали, а спектроскопическое обозначение орбитали следует правилу, согласно которому квантовые числа

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

ассоциируются со спектроскопическими символами

$$s, p, d, f, g, \dots \quad (11.27)$$

соответственно.

Аналогично полный орбитальный угловой момент всех электронов определяется целым квантовым числом  $L$  и обозначается соответствующей прописной буквой. Таким образом, квантовые числа

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

ассоциируются со спектроскопическими символами

$$S, P, D, F, G, \dots \quad (11.28)$$

соответственно. Атомные орбитали, за исключением  $s$ -орбиталей, и атомные термы, за исключением  $S$ -термов, имеют ненулевой орбитальный угловой момент.

Спин отдельного электрона  $s = 1/2$ , и он может иметь любую из двух проекций ( $m_s = 1/2$  или  $m_s = -1/2$ ) на ось квантования, представляющую собой любое определенное направление в пространстве, задаваемое внешним полем (см. разд. 4.1). Спины двух электронов на разных орбиталях могут быть параллельны

или антипараллельны, так что полное спиновое квантовое число может принимать значения  $S = 0$  или  $S = 1$ . Спиновые мультиплетности  $(2S + 1)$  этих двух состояний равны соответственно 1 и 3. Первое называют синглетным, второе — триплетным спиновыми состояниями. Спиновую мультиплетность (число спиновых компонент) состояния указывают в виде верхнего индекса к символу углового момента, например  ${}^3P$  (читается как триплет  $P$ ) или  ${}^1D$  (читается как синглет  $D$ ).

Из табл. 11.1 видно, что для обеих конфигураций наименьший по энергии терм имеет наибольшую спиновую мультиплетность. Существует общее правило для этого результата, впервые предложенное Гундом и имеющее лишь несколько исключений, причем ни одного для конфигураций, приводящих к основным состояниям. Второе правило, предложенное Гундом, состоит в том, что если для данной конфигурации имеется более одного терма с данной спиновой мультиплетностью, то энергии этих термов уменьшаются с увеличением значений  $L$ .

Объяснение правил Гунда основано на анализе детального вида волновых функций отдельных термов, и этот вопрос выходит за рамки данной книги. Обычно даваемое объяснение заключается в том, что порядок термов определяется уменьшением электронного отталкивания с увеличением  $S$  и  $L$ . Однако это объяснение было в некоторых случаях опровергнуто точными расчетами волновых функций. Было найдено, что небольшие разности в энергии электронно-ядерного взаимодействия превышают разности энергий электронного отталкивания [1]. Однако это может оказаться аргументом типа «что было раньше: курица или яйцо», поскольку можно представить себе, что изменения энергии электронно-ядерного взаимодействия обусловлены релаксацией орбиталей в направлении уменьшения электронного отталкивания.

Только термы, имеющие ненулевой полный орбитальный угловой момент (и, следовательно, ненулевое поле, обусловленное орбитальным движением электронов) и ненулевой полный спин, могут проявлять спин-орбитальную связь. В табл. 11.1 только  ${}^3P$ -терм удовлетворяет этому условию. Спин-орбитальная связь проявляется в расщеплении терма с квантовыми числами  $(L, S)$  на  $2S + 1$  отдельных состояний (если  $L \geq S$ ) или  $2L + 1$  отдельных состояний (если  $S \geq L$ ). Таким образом, для  ${}^3P$ -терма ( $L = 1, S = 1$ ), согласно любому из двух указанных условий, имеются всего три состояния. Они нумеруются значениями квантового числа  $J$ , определяющего величину *полного* углового момента (орбитального плюс спинового). Величина  $J$  может принимать значения

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \dots, L - S, \quad \text{если } L \geq S$$

или

$$J = S + L, \quad S + L - 1, \dots, S - L, \quad \text{если } S \geq L.$$

Если  $S$  или  $L$  равно нулю, из каждого терма возникает только одно состояние, значение  $J$  для которого равно  $L + S$ .

В табл. 11.1 следует обратить внимание на то, что расщепление  $^3P$ -термов на состояния составляет лишь несколько  $\text{см}^{-1}$ , что намного меньше расщепления между термами отдельных конфигураций. Это справедливо для большинства электронных конфигураций всех элементов, за исключением самых тяжелых.

Рассмотрим теперь более подробно распределение электронов по орбиталям в конфигурации  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Пара электронов на  $1s$ -орбиталях, согласно принципу Паули, должна иметь противоположные спины, и поэтому возможно лишь одно-единственное пространственное и спиновое описание этих электронов. То же верно и для двух электронов на  $2s$ -орбиталях. В противоположность этому имеется 15 способов распределения двух электронов на  $2p$ -орбиталях, удовлетворяющих требованиям принципа Паули: они перечислены в табл. 11.2. Три  $2p$ -орбиталя охарактеризованы своими квантовыми числами  $m$  [определяемыми формулами (3.26) и (3.27)], а их спиновые компоненты обозначены противоположно направленными стрелками:  $\downarrow \equiv (m_s = 1/2)$ ,  $\uparrow \equiv (m_s = -1/2)$ .

Таблица 11.2

Пятнадцать возможных распределений электронов  
для  $2p^2$ -конфигурации углерода, которые разрешены  
принципом Паули

$m_z =$	1	0	-1	$M_L = \sum m$	$M_S = \sum m_s$
1	$\uparrow\downarrow$			2	0
2	$\uparrow$	$\uparrow$		1	1
3	$\uparrow$	$\downarrow$		1	0
4	$\downarrow$	$\uparrow$		1	0
5	$\downarrow$	$\downarrow$		1	-1
6	$\uparrow$		$\uparrow$	0	1
7	$\uparrow$		$\downarrow$	0	0
8		$\uparrow\downarrow$		0	0
9	$\downarrow$		$\uparrow$	0	0
10	$\downarrow$		$\downarrow$	0	-1
11		$\uparrow$	$\uparrow$	-1	1
12		$\uparrow$	$\downarrow$	-1	0
13		$\downarrow$	$\uparrow$	-1	0
14		$\downarrow$	$\downarrow$	-1	-1
15			$\uparrow\downarrow$	-2	0

Так как квантовые числа  $m$  и  $m_s$  указывают проекции орбитального и спинового моментов на некоторое определенное направление в пространстве (обычно ось  $z$ ), то для того, чтобы найти проекцию полного орбитального углового момента ( $L$ ), нужно просто сложить значения  $m$  для каждого электрона, а чтобы найти проекцию полного спинового углового момента на ось  $z$  — сложить значения  $m_s$  для каждого электрона. Эти величины обозначаются символами  $M_L$  и  $M_S$  соответственно.

Из табл. 11.2 видно, что распределению (1) соответствует  $M_L = 2$ , и так как это максимальное значение  $M_L$  из приведенных в таблице, распределение (1) должно быть одной из компонент  $D$ -состояния ( $L = 2$ ), пять компонент которого имеют  $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ . Здесь наблюдается тесная аналогия с пятикратным вырождением  $d$ -орбиталей ( $l=2, m=2, 1, 0, -1, -2$ ). Поскольку распределение (1) имеет  $M_S = 0$ , это должно быть синглетное спиновое состояние ( $S = 0, M_S = 0$ ).

Распределение (2) в табл. 11.2 имеет  $M_L = 1$  и  $M_S = 1$ . Это должна быть одна из компонент  $^3P$ -состояния ( $L = 1, S = 1$ ), девять компонент которого возникают из всех пар, которые могут быть образованы из наборов  $M_L = 1, 0, -1$  и  $M_S = 1, 0, -1$ .

Состояния  $^1D$  и  $^3P$  охватывают 14 из всех возможных распределений электронов в конфигурациях (нет нужды подробно рассматривать, какое распределение относится к какому состоянию, это более трудная задача). Осталось неучтенным только одно распределение, а терм  $^1S$  ( $L = 0, S = 0$ ) — единственный терм, имеющий только одну компоненту. Поэтому, в согласии с табл. 11.1, заключаем, что основная конфигурация углерода приводит к термам  $^3P, ^1D, ^1S$ . При помощи аналогичных рассуждений можно проверить, что вторая конфигурация в табл. 11.1 дает термы  $^1P$  и  $^3P$ .

Атомная спектроскопия является обширной областью, глубокое изложение теории которой может само по себе составить целую книгу. В данной главе был дан лишь краткий обзор, достаточный, однако, для понимания содержания следующей главы, посвященной теории поля лигандов комплексов переходных металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Messmer R. P., Birss F. W., J. Phys. Chem., 73, 2085 (1969); Colpa J. P., Molec. Phys., 28, 581 (1974).

# Теория поля лигандов

### 12.1. Случаи сильного и слабого поля лигандов

Переходные элементы проявляют гораздо большее многообразие типов химической связи, чем любой элемент главных подгрупп. Так, в разд. 6.7 было показано, что они могут существовать во многих разных состояниях окисления. Они могут образовывать комплексные ионы с электроотрицательными элементами, такими, как галогены, или со стабильными молекулами, такими, как  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ . Они способны образовывать соединения с органическими радикалами, такими, как  $\text{CH}_3$ , и со стабильными органическими молекулами типа бензола. Они могут образовывать связи с металлами главных подгрупп или с другими переходными металлами. Короче говоря, многообразие соединений переходных элементов почти безгранично.

Ни одна модель химической связи не будет в равной мере успешна в объяснении свойств всех соединений переходных элементов. Даже наиболее гибкий в теории химической связи метод молекулярных орбиталей в применении к переходным элементам страдает тем, что на неэмпирическом уровне требует большого объема вычислений, а на полуэмпирическом уровне его очень трудно параметризовать. И только в последние годы расчеты на основе метода молекулярных орбиталей дали до некоторой степени удовлетворительное объяснение структуры и спектров соединений переходных металлов. В противоположность этому эмпирическая теория, известная как *теория поля лигандов*, оказалась очень успешной в интерпретации свойств соединений переходных металлов важного, хотя и ограниченного класса.

Термин *лиганд* используют для обозначения атомов или молекулярных групп, окружающих атом переходного металла в его комплексах. Теория поля лигандов стремится объяснить свойства комплекса на языке возмущения лигандами энергий и волновых функций изолированного атома переходного металла или соответствующего иона. Поэтому теория поля лигандов справедлива тогда, когда справедлива теория возмущений, т. е. когда изменения волновых функций и энергий, индуцируемые лигандами, относительно малы.

Теория поля лигандов ведет свое начало с работы Ван-Флека, выполненной в 30-х годах и посвященной спектроскопии ионов



переходных металлов в кристаллах. Тогда ее называли *теорией кристаллического поля*. Окраска рубина, например, обусловлена присутствием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в качестве примеси в окиси алюминия. В кристалле каждый ион  $\text{Cr}^{3+}$  окружен шестью анионами кислорода ( $\text{O}^{2-}$ ), и именно поле этих анионов кислорода возмущает уровни энергии  $\text{Cr}^{3+}$ . В теории кристаллического поля это возмущение по своей природе вначале мыслилось как чисто электростатическое. В настоящее время в теории поля лигандов необходимо учитывать, что часть этого возмущения обусловлена перекрыванием орбиталей лигандов и орбиталей атома переходного металла.

Переходные элементы отличаются от элементов главных подгрупп тем, что они образуют много стабильных соединений, которые имеют неполностью заполненные оболочки электронов. Эти электроны занимают орбитали, которые в первом приближении являются  $d$ -орбиталями свободных атомов. Для первого ряда переходных элементов валентные электроны занимают  $3d$ -орбитали, однако  $4s$ - и  $4p$ -орбитали имеют энергии, очень близкие к энергиям  $3d$ -орбиталей, и несомненно они играют важную роль в образовании связей. Более детально их роль будет обсуждена позже в данной главе. Однако, рассматривая изменения энергий только  $d$ -орбиталей, которые происходят при образовании химических связей, можно понять, как будет видно, многие свойства комплексов, в частности спектроскопические и магнитные.

Таблица 12.1

Числа  $3d$ -электронов в двух- и трехзарядных ионах первого ряда переходных элементов

Ион	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$M^{2+}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$M^{3+}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9

В табл. 12.1 приведены числа  $3d$ -электронов в дву- и трехкратно заряженных ионах первого ряда переходных элементов. Ни один из этих ионов не имеет в основном энергетическом состоянии электроны на  $4s$ - или  $4p$ -орбиталях.

В разд. 11.2 было показано, что распределение двух  $p$ -электронов по набору вырожденных  $p$ -орбиталей определяется электронным отталкиванием. Это справедливо и для распределения электронов по  $d$ -орбиталям переходного металла в комплексе. Но при окружении иона лигандами в рассмотрение вводятся дополнительные электроны, и при обсуждении распределения по

$d$ -орбиталям необходимо учесть отталкивание между электронами лигандов и  $d$ -электронами. Нет очевидных причин тому, чтобы распределение  $d$ -электронов, наиболее стабильное в отсутствие лигандов, было бы наиболее стабильным и в их присутствии. Как будет видно далее, детальный анализ подтверждает это первоначальное суждение. Конечно, влияние лигандов не сводится только к дополнительному электронному отталкиванию, существует и притяжение между  $d$ -электронами и ядром лиганда. Но электронное отталкивание доминирует.

Вместо того чтобы пытаться делить влияние лигандов на отдельные составные части, предположим, что их результирующая может быть описана определенной простой моделью. Проще всего предположить, что каждый лиганд можно представить отрицательным точечным зарядом. Совокупность точечных зарядов порождает потенциальное поле — поле лигандов. Приступим теперь к рассмотрению влияния таких полей на электроны центрального иона металла. Очевидно, энергия  $d$ -электронов определяется двумя главными возмущениями — электронным отталкиванием и влиянием поля лигандов. Комплексы переходных металлов, в которых доминирует влияние поля лигандов, называют комплексами *сильного поля*. Те комплексы, в определении  $d$ -электронных уровней энергии которых основную роль играет электронное отталкивание, называют комплексами *слабого поля*. Хотя эта классификация применима к комплексам любой геометрии, она наиболее плодотворна в отношении октаэдрических комплексов, т. е. комплексов, где ион металла окружен шестью лигандами, расположенными по углам октаэдра, — именно октаэдрические комплексы, содержащие шесть одинаковых лигандов, будут обсуждены в первую очередь.

## 12.2. Октаэдрические комплексы

Наиболее распространены комплексы, в которых ион металла окружен шестью лигандами, размещенными в углах более или менее правильного октаэдра. Геометрия правильного октаэдрического комплекса  $ML_6$  приведена на рис. 12.1. Необходимо прежде всего определить связанное с этой конфигурацией влияние поля лигандов на энергии  $d$ -орбиталей; это проще сделать, учитывая молекулярную симметрию.

Октаэдр тесно связан с кубом. Если провести линии, соединяющие середины граней куба, получим октаэдр. Куб и октаэдр имеют один и тот же набор элементов симметрии и, следовательно, принадлежат одной группе симметрии, которую называют *октаэдрической группой* и обозначают символом  $O_h$ . Таблица характеров этой группы приведена в табл. 12.2. Из нее видно, что  $d_{xy}$ -,  $d_{yz}$ - и  $d_{zx}$ -орбитали, которые обладают теми же свой-

Таблица 12.2

Таблица характеров для группы симметрии  $O_h$ 

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	$i$	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$3\sigma_h$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0	2	$(x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	$(xy, yz, zx)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	1	0	0	-2	
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	

ствами симметрии, что и произведения  $xy$ ,  $yz$  и соответственно  $zx$ , принадлежат типу симметрии  $T_{2g}$ . Другие две  $d$ -орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{z^2}$  (которая, как было отмечено в выражении (3.23), имеет ту же симметрию, что и  $3z^2 - r^2$ ) принадлежат типу симметрии  $E_g$ . Для описания симметрии орбиталей приняты строчные символы, поэтому два набора  $d$ -орбиталей обозначают как  $t_{2g}$ -набор и  $e_g$ -набор.

Необходимо определить относительные энергии этих двух наборов орбиталей. Поскольку большинство атомов лигандов, связанных с ионом металла, несет суммарный отрицательный заряд, наименьшим по энергии набором  $d$ -орбиталей будет тот, который позволяет электронам находиться как можно дальше от лигандов. На рис. 12.2 показаны типичные члены  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -наборов:  $d_{yz}$  и соответственно  $d_{x^2-y^2}$ . Из анализа их пространственных характеристик следует, что более стабильной, без сомнения, будет  $d_{yz}$ -орбиталь (и, таким образом,  $t_{2g}$ -набор орбиталей). Это заключение подтверждается как более детальными расчетами, так и экспериментом. Поэтому примем, что влияние октаэдрического поля лигандов на набор  $d$ -орбиталей сводится к появлению энергетического

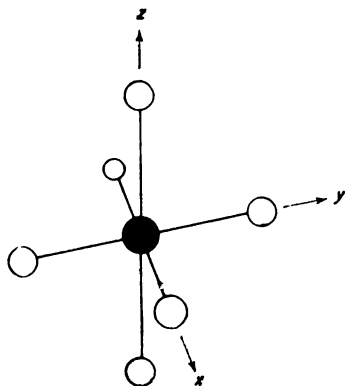


Рис. 12.1. Геометрия октаэдрического комплекса  $ML_6$ .

Рис. 12.2. Связь  $d_{yz}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей с лигандами на осях координат.

расщепления между  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталями, показанного на рис. 12.3. Это расщепление принято обозначать символом  $\Delta$ .

Поскольку расщепление орбиталей в поле лигандов доминирует в комплексах сильного поля, можно с полной определенностью установить наинизшее по энергии распределение  $d$ -электронов. Это распределение показано на рис. 12.4, а. Для комплексов слабого поля на данном этапе можно сделать лишь качественно правильные утверждения. Когда доминирует отталкивание электронов, следует ожидать, что основное состояние возникнет из той конфигурации, в которой  $d$ -электроны

в максимальной степени пространственно разделены. Именно поэтому энергетически предпочтительно однократное заполнение каждой  $d$ -орбитали, нежели добавление к какой-либо орбитали второго электрона. Основанные на этих соображениях распределения электронов приведены на рис. 12.4, б. Очевидно, существует совершенно четкое различие между комплексами слабого и сильного поля, имеющими конфигурации  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  или  $d^7$ . Так как магнитные свойства комплексов зависят от числа неспаренных электронов, можно различить эти два случая при помощи магнитных измерений.

Если игнорировать вклад электронного отталкивания в энергию любой конфигурации, то относительные энергии конфигураций получатся суммированием вкладов от поля лигандов в орбитальные энергии. Начало отсчета энергии поля лигандов принято определять так, что она равна нулю, если все  $d$ -орбитали полностью заполнены электронами. Это учитывают обозначения на рис. 12.3, согласно которым  $t_{2g}$ -орбитали стабилизируются на величину  $\frac{3}{5} \Delta$ , а  $e_g$ -орбитали дестабилизируются на величину  $\frac{2}{5} \Delta$  полем лигандов.

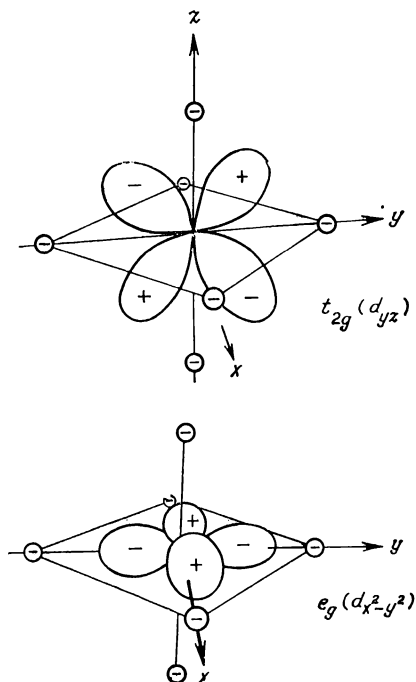


Таблица 12.3

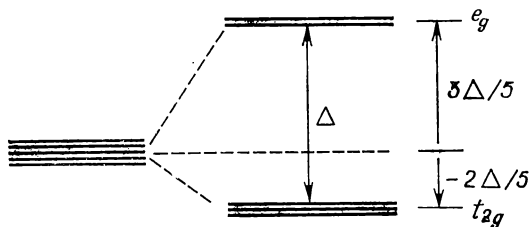
Энергии стабилизации для комплексов сильного и слабого поля, полученные на основе анализа конфигураций, приведенных на рис. 12.4. Значения даны в единицах  $\Delta/5$

$d^n$	$n$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сильное поле	2	4	6	8	10	12	9	6	3	0	
Слабое поле	2	4	6	3	0	2	4	6	3	0	

В табл. 12.3 приведены энергии стабилизации полем лигандов для комплексов слабого и сильного поля, выраженные через параметр  $\Delta$ . Как позднее будет показано, соответствующие значения  $\Delta$  для каждого лиганда обычно определяют из электронной спектроскопии. Однако имеются данные в пользу концепции стабилизации полем лигандов, базирующиеся и на анализе свойств основного состояния.

На рис. 12.5 показана связь между энтальпией гидратации двухзарядных ионов переходных металлов и числом  $d$ -электронов (ион  $\text{Sc}^{2+}$  исключен, так как он нестабилен). Независимые спектроскопические данные показывают, что все эти ионы металлов окружены шестью молекулами воды, которые, по-видимому, образуют примерно тетраэдрическую конфигурацию вокруг атома металла.

Из рис. 12.5 видно, что энергии гидратации возрастают с увеличением атомного номера металла, но это увеличение не регулярно. Наиболее удивительная особенность этой зависимости — провал для иона  $\text{Mn}^{2+}$  (заметим, что этот ион имеет конфигурацию  $d^5$ ). Это обстоятельство можно качественно объяснить, предположив, что существует вклад в энергию гидратации, связанный с атомным номером, но на него накладывается вклад, зависящий от энергии  $d$ -электронов металла в поле лигандов. Чтобы это было справедливо, приходится, кроме того, предположить, что вода является лигандом слабого поля. Только этим предположением можно объяснить провал на кривой для  $d^5$ -кон-

Рис. 12.3. Расщепление  $d$ -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов.

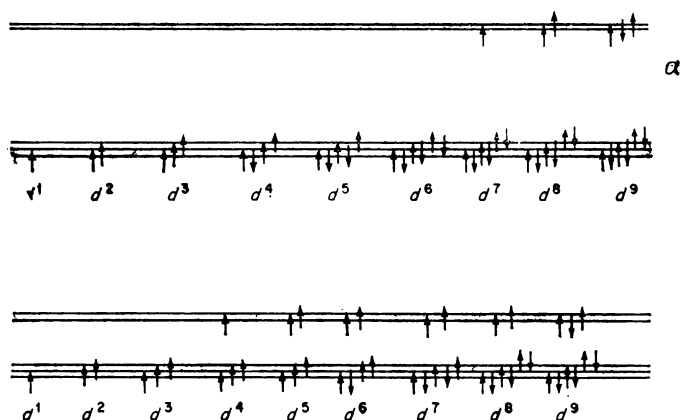


Рис. 12.4. Наимизированное по энергии распределение электронов по  $d$ -орбиталям.  
 а — сильное поле лигандов; б — слабое поле лигандов.

фигурации. И снова имеются независимые спектроскопические данные, подтверждающие это предположение. На рис. 12.5 показаны энтальпии, исправленные на стабилизацию полем лигандов при значении  $\Delta = 145 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $12\,100 \text{ см}^{-1}$ ). В действительности  $\Delta$  слегка изменяется при переходе от одного металла к другому, так что поправка носит приближенный характер.

На рис. 12.6 сопоставлены энергии решеток галогенидов переходных металлов с общей формулой  $\text{MX}_2$ . В кристалле каждый ион металла окружен октаэдром из галогенид-ионов. Сравнение с рис. 12.5 подтверждает общность концепции энергии стабилизации полем лигандов. Несомненно, галогенид-ионы, подобно воде, ведут себя как слабые лиганды.

Исследуем теперь более детально соотношение между электронным отталкиванием и силой поля лигандов, рассматривая случай ионов с двумя  $d$ -электронами. Конфигурация  $d^2$  проявляет свойства, общие для всех конфигураций с более чем одним  $d$ -электроном, но ее рассмотрение несколько проще, чем большинство других.

Начнем со случая сильного поля. Здесь энергия состояний определяется в основном их электронными конфигурациями, т. е. различными способами распределения электронов по  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбиталям. Затем следует рассмотреть влияние более слабого возмущения — отталкивания между этими электронами. Для двух  $d$ -электронов имеются три конфигурации, причем каждая отделена от предыдущей на величину  $\Delta$ . В порядке увеличения энергии это

$$t_{2g}^2, t_{2g}e_g, e_g^2. \quad (12.1)$$

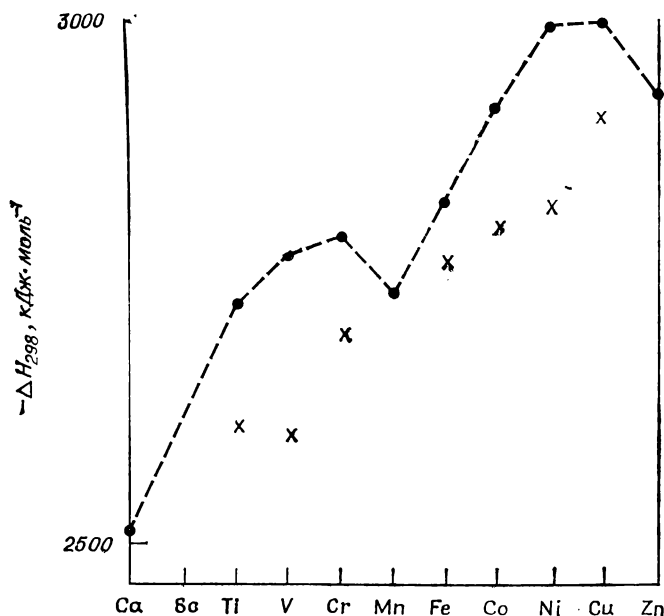


Рис. 12.5. Теплоты гидратации ( $-\Delta H_{298}$ )  $M^{2+}$ -ионов [1].

Х значения, исправленные на стабилизацию полем лигандов с использованием значения  $\Delta = 145 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ( $12\,100 \text{ см}^{-1}$ ). В значениях для ионов  $Ti^{2+}$  и  $V^{2+}$  имеется существенная ( $\sim 100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) неопределенность.

На этом окончено рассмотрение части задачи, связанной с учетом кристаллического поля. Остается учесть возмущение, обусловленное электронным отталкиванием. Так же как  $p^2$ -конфигурация приводит к ряду термов или состояний, так и каждая из приведенных выше трех конфигураций дает ряд термов и состояний. Рассмотрим  $t_{2g}e_g$ -конфигурацию, где два электрона не могут находиться на одной и той же орбитали и не возникает никаких ограничений на спин. Каждое образующееся орбитальное состояние можно связать со спиновым синглетом или со спиновым триплетом. Нетрудно определить спиновые состояния. Они соответствуют всем возможным комбинациям одноэлектронных волновых функций  $t_{2g}$  и  $e_g$  (давая двухэлектронные волновые функции в виде произведения). Симметрия возникающих состояний определяется прямым произведением  $T_{2g}$  и  $E_g$ , которое, как можно показать при помощи правил, приведенных в разд. 7.3, есть

$$T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}. \quad (12.2)$$

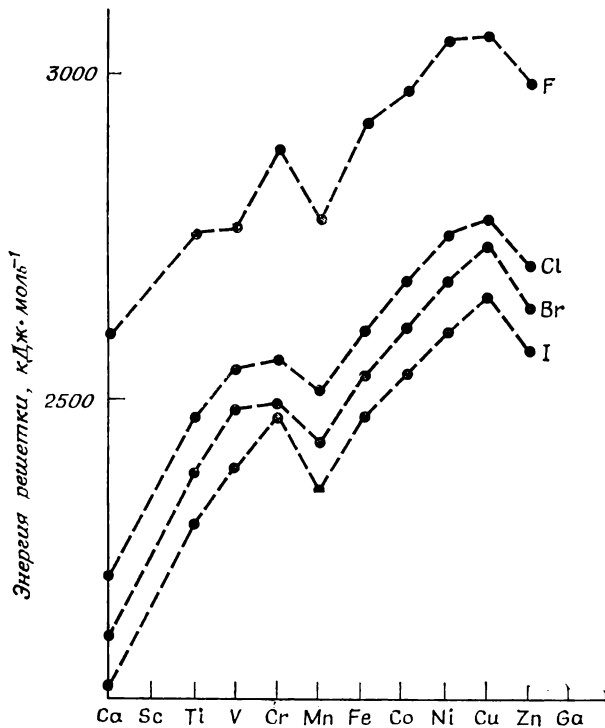


Рис. 12.6. Энергии решеток для  $M^{2+}$ -галогенидов [1]. Имеется существенная неопределенность в значениях для ионов  $Ti^{2+}$  и  $V^{2+}$ .

Добавляя очевидным образом спиновые функции, получим состояния

$${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g} \text{ и } {}^1T_{2g}. \quad (12.3)$$

Труднее определить состояния, возникающие из двух других конфигураций, приведенных в (12.1). Это обусловлено тем, что если приписывать каждой орбитальной конфигурации все спиновые функции, то для некоторых состояний придется помещать электроны с параллельными спинами на одну орбиталь. Однако при помощи анализа, аналогичного приведенному в разд. 11.2 для конфигурации  $p^2$ , легко решить, какие спиновые функции допустимы для каждой орбитальной конфигурации.

Прямое произведение дает возможную пространственную симметрию волновой функции, но ничего не говорит о возможных спиновых состояниях. Для  $e_g^2$ -конфигурации имеем

$$E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g. \quad (12.4)$$



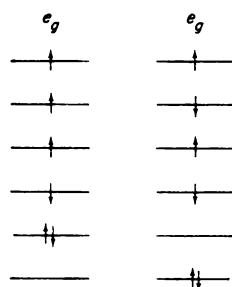


Рис. 12.7. Шесть способов распределения двух электронов по  $e_g$ -орбиталям.

$S_z$  — компонента полного спина в направлении оси  $z$ .

0

0

На рис. 12.7 показано возможное распределение двух электронов по  $e_g$ -орбиталям. Общее число таких распределений равно шести. Так как имеются распределения с параллельными спинами, то среди возможных

состояний имеется триплетное, однако всего одно. Это состояние должно быть или  ${}^3A_{1g}$ , или  ${}^3A_{2g}$ . Состояние  ${}^3E_g$  имело бы степень вырождения, равную шести. Его наличие исключило бы возможность существования любых синглетных состояний, которые, как следует из рассмотрения спинов в шести распределениях, несомненно, присутствуют. Единственное, что нужно еще выяснить, — это остается ли триплетное состояние неизменным при операциях группы  $O_h$  (как это имеет место в случае  $A_{1g}$ ) или нет.

Из табл. 12.2 видно, что типы симметрии  $A_{1g}$  и  $A_{2g}$  можно различить по их поведению при операциях  $C_2$ ,  $C_4$ ,  $\sigma_d$  и  $S_4$ . Пожалуй, проще всего рассмотреть операцию  $C_4$ , представляющую собой вращение на угол  $\pi/2$  вокруг осей  $x$ ,  $y$  или  $z$ .

Компонента триплетного состояния с  $S_z = 1$  имеет по одному электрону на каждой  $e_g$ -орбитали. Рассеи вращение  $C_4$  вокруг оси  $z$ . Оно оставляет функцию  $d_{z^2}$  неизменной и изменяет знак  $d_{x^2-y^2}$ . Отсюда следует, что общая волновая функция для двух электронов должна изменять знак и, следовательно, ее характер при операции  $C_4$  равен  $-1$ .

Тем самым показано, что триплетное состояние не может принадлежать к полностью симметричному типу симметрии группы  $O_h$  и, следовательно, по методу исключения должно быть состоянием симметрии  ${}^3A_{2g}$ . Таким образом, конфигурация  $e_g^2$  приводит к состояниям

$${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g} \text{ и } {}^1E_g. \quad (12.5)$$

Последняя конфигурация, представляющая интерес в задаче с  $d^2$ , — это  $t_{2g}^2$ ; анализ ее труднее. Можно показать, что имеется пятнадцать возможных распределений двух электронов по этим трем орбиталям (ср. со случаем  $p^2$ ) и что правило о прямом произведении дает

$$T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}. \quad (12.6)$$

Еще нужно определить возможные спиновые состояния, комбинирующие с этими орбитальными типами симметрии.

Имеются строгие теоретико-групповые методы, которые позволяют это сделать, но их изложение выходит за рамки данной книги, а искусственные приемы не обладают достаточной общностью. Поэтому ограничимся тем, что приведем окончательный результат, согласно которому для рассматриваемого случая существуют состояния

$${}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g} \text{ и } {}^3T_{1g}. \quad (12.7)$$

Заметим, что полное вырождение (сумма произведений спинового и пространственного вырождения) равно, как и должно быть, пятнадцати.

Теперь найдены все термы, возникающие из конфигураций, приведенных в (12.1); они перечислены в табл. 12.4. Вследствие

Таблица 12.4  
Термы для двух электронов,  
находящихся на  $e_g$ - или  $t_{2g}$ -орбиталях

$e_g^2$	${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g,$
$t_{2g} e_g$	${}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}, {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}$
$t_{2g}^2$	${}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}, {}^3T_{1g}$

электронного отталкивания эти термы отличаются по энергии; ниже это будет обсуждено для случая слабого поля, но сразу отметим, что, согласно правилам Гунда, необходимо предположить, что наименьшим по энергии состоянием, возникающим из каждой конфигурации, будет спиновый триплет.

Кратко рассмотрим роль электронного отталкивания в случае комплексов слабого поля, где оно доминирует. Из  $d^2$ -конфигурации возникают следующие термы:  ${}^1G$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^1D$ ,  ${}^3P$  и  ${}^1S$ . Заметим, что, так же как и для  $e_g^2$ - и  $t_{2g}^2$ -конфигураций, для  $d^2$ -конфигурации данное орбитальное состояние появляется или как спиновый синглет, или как спиновый триплет, но не как оба одновременно. Это общее правило для всех таких двухэлектронных конфигураций.

В табл. 12.5 показаны энергетические уровни, возникающие из  $d^2$ -конфигураций иона  $V^{3+}$ . Спин-орбитальная связь расщепляет  ${}^3F$ - и  ${}^3P$ -термы на несколько компонент, так как и тот и другой имеют ненулевые значения спинового и орбитального угловых моментов (см. разд. 12.2). Однако для случая слабого поля лигандов спин-орбитальная связь является слабым возмущением, которое следует рассматривать, если вообще делать это, только после учета поля лигандов. Если же им пренебречь, получим энергии термов, приведенные в правой крайней колонке

Таблица 12.5

Состояния, возникающие из  $d^2$ -  
конфигурации иона  $V^{3+}$ ,  
и результирующие энергии термов

	$I$	Энергия со- стояния, см $^{-1}$	Энергия терма, см $^{-1}$
${}^3F$	2	0	419
	3	318	
	4	730	
${}^1D$	2	10 960	10 960
${}^3P$	0	13 121	13 344
	1	13 238	
	2	13 453	
${}^1G$	4	18 389	18 389

табл. 12.5. Энергия терма представляет взвешенное среднее от его спин-орбитальных компонент, причем весовой множитель равен  $(2I + 1)$  — степени вырождения отдельного состояния.

Теория поля лигандов, будучи эмпирической теорией, содержит параметры, представляющие собой разности энергий термов свободного атома. В случае  $d^2$ -конфигурации наиболее важны термы  ${}^3P$  и  ${}^3F$ ; разность их энергий будем обозначать символом  $B$ . Определение положения синглетных состояний потребовало бы введения дополнительных параметров.

Следующая задача заключается в учете влияния возмущения за счет поля лигандов на  ${}^3F$ - и  ${}^3P$ -состояния, хотя обсуждение будет в равной мере применимо и к спиновым синглетам. Действительно, поскольку кристаллическое поле воздействует непосредственно на орбитальные, а не на спиновые волновые функции, спиновые состояния не играют роли в этом рассмотрении.

Имеется большое сходство между возмущающим действием поля лигандов на орбитали, имеющие квантовое число  $l$ , и на состояния, имеющие квантовое число  $L$ . Эти квантовые числа определяют способ, по которому орбиталь или состояние изменяются при вращении вокруг оси, проходящей через ядро. Таким образом, характеры для операций вращения группы будут одни и те же для  $d$ -орбиталей и  $D$ -состояний, для  $p$ -орбиталей и  $P$ -состояний. Характеры для других операций: инверсии, отражения или вращения вокруг зеркально-поворотной оси могут быть, а могут и не быть теми же самыми.

Из табл. 12.2 видно, что  $p$ -орбитали не расщепляются октаэдрическим полем и принадлежат в группе  $O_h$  к  $T_{1u}$ -типу симметрии.  $T_{1u}$ - или  $T_{1g}$ -типы симметрии имеют одни и те же характеры вращения, и, следовательно,  $P$ -состояние принадлежит

$T_{1u}$ - или  $T_{1g}$ -типам симметрии. Для  $P$ -состояния, образованного электронами на  $d$ -орбиталях, тип симметрии должен быть  $T_{1g}$ , так как  $d$ -орбитали порознь относятся к  $g$ -типу.

Таблица характеров не содержит указаний на то, как  $f$ -орбитали или  $F$ -состояния будут расщепляться в октаэдрическом поле. Имеется, однако, простая общая формула для характера операции вращения на угол  $2\pi/n$  для состояния, имеющего квантовое число  $L$ . Она имеет вид \*

$$\chi(C_n) = \sin(2L + 1) \frac{\pi}{n} / \sin \frac{\pi}{n}. \quad (12.8)$$

Поэтому для  $F$ -состояния ( $L = 3$ ) характеры  $C_2$ -,  $C_3$ - и  $C_4$ -операций равны  $-1$ ,  $+1$  и  $-1$  соответственно.  $F$ -состояние имеет семь компонент, характер тождественной операции равен 7, и так как  $d$ -орбитали симметричны по отношению к инверсии, каждая компонента  $F$ -состояния, образованного  $d$ -орбиталями, имеет характер  $+1$  для операции  $i$ , так что полный набор имеет характер  $+7$ . Поэтому характеры для  $F$ -состояния при первых шести операциях группы  $O_h$  равны

$$\begin{array}{cccccc} E & 8C_3 & 6C_2 & 6C_4 & 3C_2' & i \\ 7 & 1 & -1 & -1 & -1 & 7 \end{array} \quad (12.9)$$

Остальные операции группы можно игнорировать, данных в (12.9) достаточно, чтобы показать, что в этом приводимом представлении содержатся типы симметрии  $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ . Осуществить это можно, складывая следующим образом характеры трех типов симметрии:

	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	$i$	
$\chi(A_{2g})$	1	1	-1	-1	1	1	(12.10)
$\chi(T_{1g})$	3	0	-1	1	-1	3	
$\chi(T_{2g})$	3	0	1	-1	-1	3	
Сумма	7	1	-1	-1	-1	7	

В табл. 12.6 суммированы результаты применения такого рода анализа к большинству важных атомных термов, возникающих из  $d^n$ -конфигураций.

\* Эту формулу можно получить, если учесть, что вращение функции  $e^{iM\phi}$  на угол  $\alpha$  дает новую функцию  $e^{iM(\phi+\alpha)} = e^{iM\alpha} e^{iM\phi}$ , т.е. поворот сводится к умножению функции на  $e^{iM\alpha}$ . Поэтому характер  $C_n$ -операции ( $n = 2\pi/\alpha$ ) для этой функции равен  $e^{2iM\pi/n}$ . Для набора  $L$ -состояний общим числом  $(2L + 1)$  угловые функции имеют вид  $e^{iM\phi}$ , где  $M = L, L-1, \dots, -L$ . Сумма характеров для всех компонент состояния есть, следовательно,  $\sum_{M=-L}^L e^{2iM\pi/n}$ , что после суммирования геометрической прогрессии дает окончательное выражение (12.8).

Таблица 12.6

Расщепление  $d^n$ -термов в октаэдрическом поле

Терм	Орбитальное вырождение $(2L+1)$	Компоненты в поле симметрии $O_h$
$S$	1	$A_{1g}$
$P$	3	$T_{1g}$
$D$	5	$E_g + T_{2g}$
$F$	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
$G$	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
$H$	11	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
$I$	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

На основе соображений симметрии выше было показано, как термы, возникающие из  $d^2$ -конфигурации, расщепляются октаэдрическим полем, но еще не определен относительный порядок энергий компонент. Проще всего это сделать, устанавливая связь между случаями слабого и сильного полей. Прделаем это только для триплетных состояний, так как они образуют наиболее важные низкоэнергетические состояния; аналогичный анализ возможен и для синглетных состояний.

На рис. 12.8 суммированы полученные до сих пор результаты. Было принято, что в пределе слабого поля терм  ${}^3F$  лежит ниже  ${}^3P$  (в соответствии с табл. 12.5) и что в пределе сильного поля

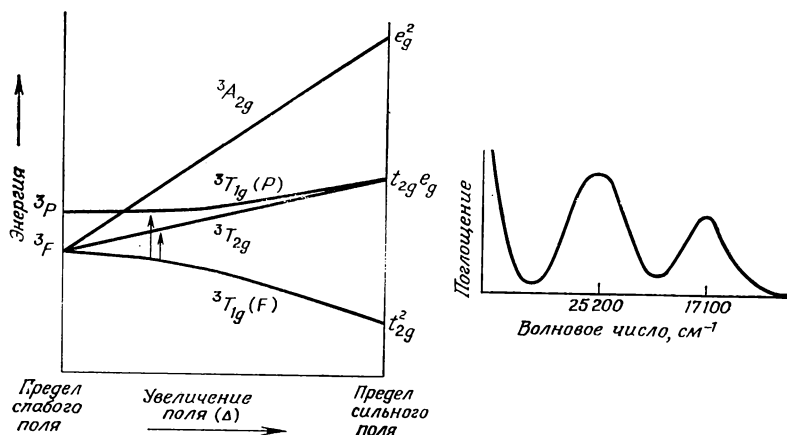


Рис. 12.8. Корреляция триплетных состояний  $d^2$ -конфигурации для слабого и сильного поля.

Два стрелки показаны зарегистрированные спектроскопические переходы. Справа приведен спектр поглощения  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

расщепления между конфигурациями принимают соответствующие этому случаю значения. Заметим, что в каждом предельном случае имеются только одно  ${}^3A_{2g}$ - и одно  ${}^3T_{2g}$ -состояния и, следовательно, они могут быть однозначно связаны прямыми, как это показано на рисунке. Основанием для прямых линий служит то, что  $e_g^2$ -конфигурация дестабилизирована на величину  $6\Delta/5$ , а  $t_{2g}e_g$ -конфигурация — на величину  $\Delta/5$ , как уже было показано при анализе случая сильного поля. Таким образом, наклоны двух линий (как функций  $\Delta$ ) должны находиться в отношении 6:1.

Теперь обсудим вопрос о том, как связать или скоррелировать два состояния  ${}^3T_{1g}$ . Одно из них возникает из  ${}^3P$ , другое — из  ${}^3F$ . На рисунке  ${}^3P$  соединено с  $t_{2g}e_g$ , а  ${}^3F$  — с  $t_{2g}^2$ , и это можно обосновать. Обоснование заключается в применении важного общего правила, хорошо известного в квантовой механике и называемого *правилом непересечения*.

Пусть волновые функции двух  ${}^3T_{1g}$ -состояний в пределе слабого поля будут  $\Psi_a$  (из  ${}^3F$ ) и  $\Psi_b$  (из  ${}^3P$ ). Эти две волновые функции ортогональны, так как они представляют разные атомные состояния. Общая волновая функция имеет вид

$$\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b, \quad (12.11)$$

и в принципе можно рассчитать коэффициенты и энергии двух  ${}^3T_{1g}$ -состояний как функции силы поля лигандов  $\Delta$  при помощи вариационного метода так, как описано в разд. 6.3.

Решение следует схеме, изложенной в разд. 6.3 для задачи с двумя переменными. Энергии даются корнями детерминанта

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (12.12)$$

которые, согласно (6.66), равны

$$E = \frac{1}{2} \{ (H_{aa} + H_{bb}) \pm [(H_{aa} - H_{bb})^2 + H_{ab}^2]^{1/2} \}. \quad (12.13)$$

Все величины  $H_{aa}$ ,  $H_{bb}$ ,  $H_{ab}$  зависят от параметра поля лигандов  $\Delta$ . Отметим важный результат, что оба решения (12.13) равны между собой, только если слагаемое, содержащее корень квадратный, равно нулю, т. е.

$$(H_{aa} - H_{bb})^2 + H_{ab}^2 = 0. \quad (12.14)$$

Но так как это уравнение содержит сумму двух квадратов, оно удовлетворяется только в случае одновременного равенства нулю обоих слагаемых

$$H_{aa} - H_{bb} = 0 \quad (12.15)$$

и

$$H_{ab} = 0. \quad (12.16)$$

Нет причин, чтобы  $H_{aa} - H_{bb}$  и  $H_{ab}$  не были независимыми функциями  $\Delta$ , откуда заключаем, что (12.15) и (12.16) не будут удовлетворяться одновременно, за исключением случайного совпадения. Другими словами, два решения (12.13) никогда не будут равны, за исключением случайного совпадения. Если два решения исходят из разных энергий в пределе слабого поля и они никогда не равны для любого значения  $\Delta$ , то кривые, которые соединяют их с предельными значениями, соответствующими сильному полю, не пересекутся.

Правило непересечения было впервые предложено для кривых потенциальной энергии двухатомных молекул и имеет важное значение для спектроскопии. Приведенное выше доказательство следует тому же методу, что и данное Теллером, и хотя его критиковали за отсутствие строгости, правило непересечения твердо установлено на основе данных эксперимента и расчетов.

В случае когда две базисные функции обладают разной симметрией, величина  $H_{ab}$  тождественно равна нулю, и при этих обстоятельствах, вообще говоря, можно найти точку, где (12.15) будет удовлетворяться. Таким образом, кривые потенциальной энергии или корреляционные линии, относящиеся к состояниям разной симметрии, могут пересекаться.

Вернемся к конфигурации  $d^2$ . В пределе сильного поля нижнее  ${}^3T_{1g}$ -состояние, идентифицируемое как  ${}^3T_{1g}(F)$ , имеет энергию, которая должна изменяться как  $-\Delta/5$ , энергия верхнего  ${}^3T_{1g}(P)$ -состояния должна изменяться как  $\Delta/5$ . Можно показать [2], что детерминант (12.12), определяющий взаимодействие между двумя состояниями, равен

$$\begin{vmatrix} -\frac{3}{5}\Delta - E & \frac{2}{5}\Delta \\ \frac{2}{5}\Delta & B - E \end{vmatrix} = 0, \quad (12.17)$$

где  $B$  — энергетическое расщепление  ${}^3P - {}^3F$  в свободном ионе. Решения (12.17) имеют вид

$$E = \frac{1}{2} \left[ B - \frac{3\Delta}{5} \pm \left( B^2 + \frac{6}{5} B\Delta + \Delta^2 \right)^{1/2} \right], \quad (12.18)$$

и, разлагая корень квадратный в пределе слабого поля ( $B \gg \Delta$ ) или в пределе сильного поля ( $B \ll \Delta$ ), получим следующие результаты:

<i>Предел слабого поля</i>	<i>Предел сильного поля</i>
$E = B$	$E = \frac{4B}{5} + \frac{\Delta}{5}$
или	или
$E = -\frac{3\Delta}{5}$	$E = \frac{B}{5} - \frac{4\Delta}{5}$

(12.19)

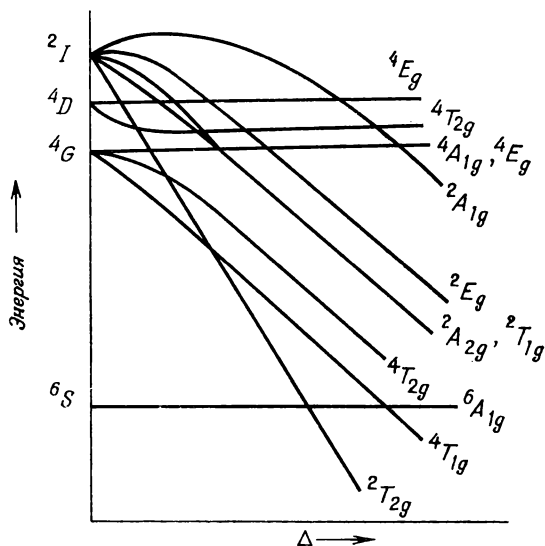


Рис. 12.9. Низшие энергетические уровни  $d^5$ -конфигурации в октаэдрических полях.

Один из подходов к интерпретации этого результата состоит в том, чтобы считать, что в пределе слабого поля  ${}^3T_{1g}(F)$ -состояние имеет среднюю заселенность  $9/5$  электрона на  $t_{2g}$ -орбиталях и  $1/5$  электрона на  $e_g$ -орбиталях, в то время как  ${}^3T_{1g}(P)$ -состояние имеет  $4/5$  электрона на  $e_g$ - и  $6/5$  на  $t_{2g}$ -орбиталях. Эти дробные заселенности объясняют сомнения, высказанные ранее в данной главе относительно приписывания определенных орбитальных заселенностей в пределе слабого поля (см. рис. 12.4, б).

На рис. 12.8 показан спектр поглощения  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , интерпретируемый как обусловленный переходами из основного состояния на первые два возбужденных триплетных состояния. Значения  $\Delta = 18\,400\text{ см}^{-1}$  и  $B = 9400\text{ см}^{-1}$  согласуются с частотами этих двух переходов. Значение  $B$  много меньше, чем значение  $12\,925\text{ см}^{-1}$ , найденное из спектра свободного иона, ввиду чего можно заключить, что параметры электронного отталкивания также зависят от природы лигандов. Причина этого будет рассмотрена позднее более подробно.

Тот тип анализа, который дан для конфигурации  $d^2$ , был тщательно проведен для всех  $d^n$ -конфигураций, а диаграммы типа рис. 12.8 оказались полезными в интерпретации спектроскопических данных. На рис. 12.9 приведена диаграмма для наинизших по энергии термов  $d^5$ -конфигурации (конфигурация  $d^5$  представляет собой довольно сложный случай, поскольку она дает в сумме шестнадцать термов).



Основное состояние свободного иона с  $d^5$ -конфигурацией — секстет ( $^6S$ ), имеющее пять неспаренных электронов; другие состояния представлены спинowymi кватретами и дублетами. Так как в конфигурации имеется только одно секстетное состояние, оно не расщепляется и не взаимодействует ни с каким другим состоянием в конфигурации. Поэтому его энергия не зависит от поля лигандов.

Заметим, что в соответствии с предыдущим анализом основное состояние системы с  $d^5$ -конфигурацией изменяется от высокого спина в пределе слабого поля к низкому спину в пределе сильного поля. Для количественного анализа этого обстоятельства удобно откладывать энергии относительно энергии основного состояния, взятой как начало отсчета — на таких диаграммах появится скачок, когда симметрия основного состояния изменится. Если энергия основного состояния описывается кривой, то указанный перенос начала отсчета приведет к искривлению линий, прямых при способе изображения, принятом на рис. 12.8. Диаграммы становятся более удобными, если их представлять как функцию  $\Delta/B$ , где  $B$  — параметр электронного отталкивания [равный  $1/15$  значения  $B$ , приведенного в (12.17) и последующих формулах]. Если осуществить это, то одна диаграмма

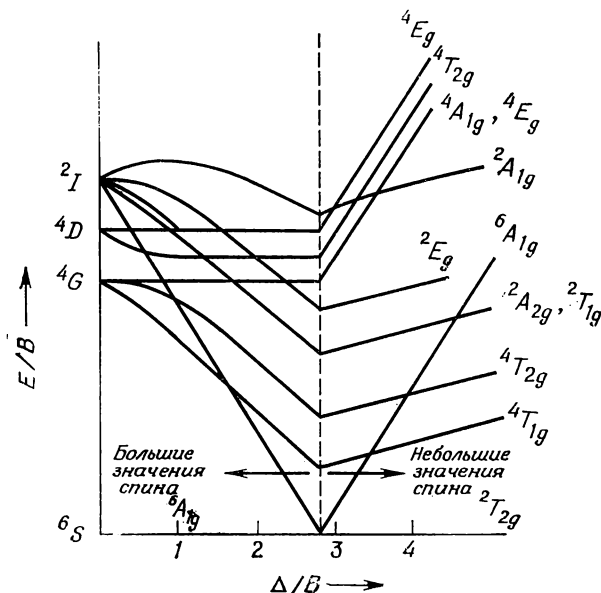
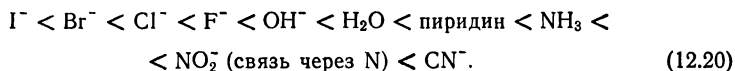


Рис. 12.10. График аналогичен приведенному на рис. 12.9, но здесь за начало отсчета принята энергия основного состояния, а параметром поля лигандов служит  $\Delta/B$ .

будет пригодна для нескольких ионов. Но если имеется более чем один существенный параметр электронного отталкивания, как это обычно и бывает, то данную диаграмму можно связать только с одним конкретным набором таких параметров. Диаграммы рассматриваемого типа были впервые предложены Танабе и Сугано. На рис. 12.10 приведена типичная диаграмма Танабе — Сугано для  $d^5$ -конфигурации.

Выше было показано, что картина уровней энергии для предельных случаев сильного и слабого поля в октаэдрических комплексах совершенно различна. Измеряя магнитную восприимчивость основного состояния, можно определить, является ли оно высокоспиновым или низкоспиновым. Измеряя частоты полос поглощения, можно определить значение  $\Delta$  для лиганда.

Установлено, что для распространенных состояний окисления +2 и +3 лиганды можно расположить в порядке увеличения  $\Delta$  независимо от иона металла, с которым они образуют комплекс. Такой перечень называют *спектрохимическим рядом*; сокращенный перечень имеет вид



Казалось бы, приведенную выше последовательность можно разделить вертикальной линией, так что все лиганды слева от нее являются лигандами слабого поля, а справа — лигандами сильного поля. Этого, однако, сделать нельзя, так как хотя величина  $\Delta$  приближенно постоянна для данного состояния окисления, она изменяется при переходе от одного состояния окисления к другому. Значения  $\Delta$  для  $M^{3+}$ -ионов больше, иногда в два раза, чем значения  $\Delta$  для  $M^{2+}$ -ионов. Более того, значения  $\Delta$ , при которых происходит переход от высокоспиновых к низкоспиновым основным состояниям, различны для разных конфигураций.

Из табл. 12.3 видно, что выигрыш в энергии поля лигандов при переходе от высокоспинового состояния к низкоспиновому для  $d^5$ - и  $d^6$ -конфигураций вдвое больше, чем для  $d^4$ - и  $d^7$ -конфигураций. Таким образом, при условии, что энергия электронного отталкивания в обоих случаях сопоставима, следует ожидать получения низкоспиновых комплексов с  $d^5$ - и  $d^6$ -конфигурациями при меньших значениях  $\Delta$ , чем для комплексов с  $d^4$ - и  $d^7$ -конфигурациями. Резюмируя, можно сказать, что ситуация весьма сложная. Единственные общие правила, которые можно дать, — это то, что ион  $\text{CN}^-$  всегда лиганд сильного поля (низкоспиновый) для первого ряда переходных элементов и что галогенид-ионы всегда лиганды слабого поля (высокоспиновые).  $\text{H}_2\text{O}$  почти неизменно лиганд слабого поля, а  $\text{NH}_3$  может быть лигандом и слабого и сильного поля в зависимости от иона металла.

Таблица 12.7

Значения  $\Delta$  [см<sup>-1</sup>] для октаэдрических акво-комплексов [3]

М	$\Delta$ (M <sup>2+</sup> )	$\Delta$ (M <sup>3+</sup> )
Ti	—	20 300
V	11 800	18 000
Cr	14 000	17 600
Mn	7500	21 000
Fe	10 000	14 000
Co	10 000	—
Ni	8 600	—
Cu	1300	—

В табл. 12.7 приведены значения  $\Delta$  для некоторых октаэдрических акво-комплексов первого ряда переходных элементов, а в табл. 12.8 сопоставлены значения  $\Delta$  для разных лигандов одного и того же иона металла. Величина  $\Delta$ , как обычно, приведена в спектроскопических единицах (см<sup>-1</sup>).

Таблица 12.8

Значения  $\Delta$  [см<sup>-1</sup>] для октаэдрических комплексов с различными лигандами [4]

Лиганд	Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	CN <sup>-</sup>
Cr <sup>3+</sup>	13 600	17 400	21 600	26 300
Ni <sup>2+</sup>	7 300	8 500	10 800	—

Интегралы электронного отталкивания для ионов переходных металлов второго и третьего рядов намного меньше, чем интегралы для ионов первого ряда, поэтому большинство их комплексов низкоспиновые даже для случая, когда лиганды — галогенид-ионы.

### 12.3. Дырки и электроны

Можно было бы предположить, что для каждой конфигурации, образованной  $d$ -орбиталями, необходим отдельный анализ. К счастью, вследствие сходства между  $d^n$ - и  $d^{10-n}$ -конфигурациями это не так. Выше в разд. 10.4 уже была упомянута концепция положительных дырок при описании незаполненных уровней в энергетической зоне. Точно так же теперь будем рассматривать  $d^{10-n}$ -электронную конфигурацию как  $d^n$ -конфигурацию положительных дырок.

Заметим прежде всего, что порядок энергий термов для электронной  $d^n$ -конфигурации тот же, что и порядок энергий термов для  $d^n$ -конфигурации положительных дырок. Действительно, порядок энергий термов зависит от отталкивания между электронами, а дырочно-дырочное взаимодействие, так же как и электрон-электронное, является отталкивательным. Так, терм  ${}^3F$  — наинизший по энергии для иона с  $d^8$ -конфигурацией (например, иона  $Ni^{2+}$ ), а первый возбужденный терм —  ${}^3P$ .

На рис. 12.11, а показаны три уже обсуждавшиеся выше  $d^2$ -конфигурации для случая сильного поля. Существуют также три  $d^8$ -конфигурации, соответствующие случаю сильного поля; они показаны на рис. 12.11, б. Из рисунка видно, что имеется близкое сходство между этими диаграммами. Это сходство наиболее ясно следует из дырочного представления, приведенного на рис. 12.11, в, где каждая дырка обозначена черной точкой. Наиболее стабильная электронная  $d^2$ -конфигурация соответствует наименее стабильной дырочной  $d^8$ -конфигурации, и наоборот. Качественно можно полагать, что если поле лигандов отталкивает электроны, то оно будет притягивать дырки.

Отсюда следует, что качественное обсуждение случая  $d^2$ -конфигурации при инверсии расщепления за счет поля лигандов в равной мере применимо и к случаю  $d^8$ -конфигурации. Картина для  $d^8$ -конфигурации не вполне обратна картине для  $d^2$ -конфигурации, так как порядок атомных термов тот же. На рис. 12.12 показана взаимосвязь между этими двумя схемами. В порядке увеличения энергии уровни энергии  $d^8$ -конфигурации располагаются следующим образом:  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F)$  и  ${}^3T_{1g}(P)$ . Простые доводы на основе теории поля лигандов подсказывают, что две кривые для  ${}^3T_{1g}$ -состояний должны пересечься, однако это запре-

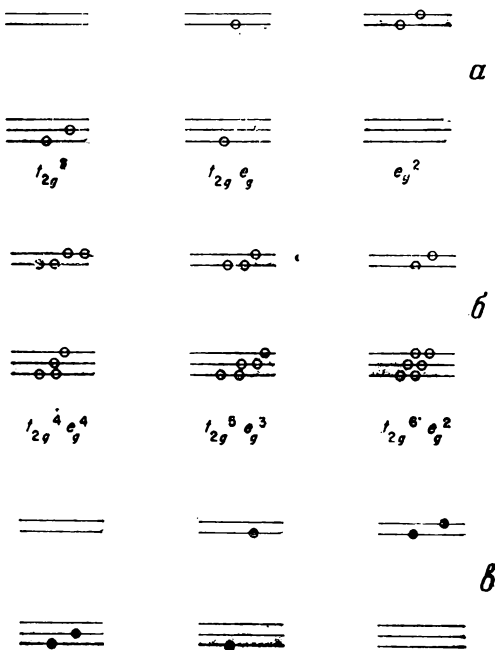


Рис. 12.11. Сравнение электронных  $d^2$ - и  $d^8$ -конфигураций (а, б) и дырочной  $d^2$ -конфигурации (в).

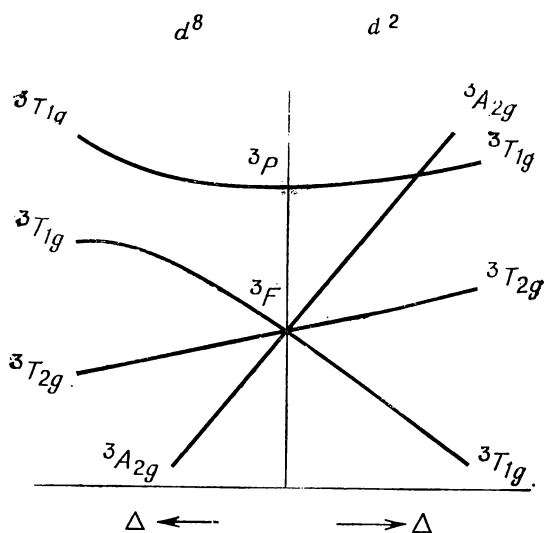


Рис. 12.12. Сравнение октаэдрического расщепления для  $d^2$ - и  $d^8$ -конфигураций.

щено правилом непересечения. Следовательно, искривление графиков этих двух состояний в зависимости от  $\Delta$  намного больше, чем в случае  $d^2$ -конфигурации. Кривая для  ${}^3T_{1g}(F)$ -состояния, которая в пределе слабого поля имеет наклон  $-3/5\Delta$ , в пределе сильного поля имеет наклон  $6/5\Delta$ : она коррелирует с дырочной  $e_g^2$ -конфигурацией в  $d^8$  по сравнению с электронной  $t_{2g}^2$ -конфигурацией в  $d^2$ .

Исследование сходства между электронами и дырками имеет и дальнейшие применения. Поскольку наполовину заполненная оболочка сферически-симметрична, для комплексов слабого поля, имеющих  $d^7(d^{5+2})$ -конфигурацию, наблюдается та же картина, что и для комплексов с  $d^2$ -конфигурацией, в то время как комплексы с  $d^3$ -конфигурацией следуют схеме, характерной для комплексов с  $d^8$ -конфигурацией. Аналогично схема для  $d^1$ -комплексов (где происходит расщепление на  ${}^2T_{2g}$ -состояние с энергией  $2/5\Delta$  и  ${}^2E_g$ -состояние с энергией  $-3/5\Delta$ ) повторяется для  $d^6$ -комплексов слабого поля и в инвертированном виде для  $d^9$ - и  $d^4$ -комплексов. Конечно, в разных случаях будут различия в спиновых мультиплетностях, но они обусловлены спиновыми мультиплетностями термов свободного иона, так как кристаллическое поле не взаимодействует непосредственно с электронными спинами. Аналогия между частицами и дырками позволила объяснить все случаи слабого поля на основе схем для

конфигураций  $d^1$  и  $d^2$ . Исключение составляет конфигурация  $d^5$ , представляющая особый случай.

Здесь не будут обсуждаться подробности, но аналогичным способом можно найти термы для конфигураций  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  и  $d^7$  в случае сильного поля. Так, в пределе сильного поля для  $d^5$ -конфигурации терм основного состояния происходит из  $t_{2g}^5$ -конфигурации. Однако это есть просто дырочная  $t_{2g}^1$ -конфигурация, и поэтому, так же как и  $d^1, t_{2g}^1$ -конфигурация,  $t_{2g}^3$ -конфигурация приводит к терму  ${}^2T_{2g}$ . Относительные энергии термов, возникающих из других конфигураций, можно определить аналогично тому, как это было сделано выше, или же найти с учетом их корреляции с состояниями для слабого поля.

## 12.4. Комплексы с другой геометрией

В случае неэктаэдрических комплексов с координационным числом центрального атома металла, равным шести, относительные расщепления  $d$ -орбиталей (и последующие расщепления термов) обычно легко можно определить путем учета небольших отклонений от октаэдрической структуры. Рассмотрим случай, когда два *транс*-лиганда в октаэдрическом комплексе удалены от атома металла на несколько большее расстояние, чем другие. Такое искажение называют *тетрагональным*. В этом случае комплекс обладает симметрией группы  $D_{4h}$ , характеры которой приведены в табл. 12.9. Из этой таблицы видно, что в  $D_{4h}$ -комплексе  $t_{2g}$ -орбитали октаэдра ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) расщепляются на пару вырожденных  $e_g$ -орбиталей ( $d_{zx}$  и  $d_{yz}$ ) и  $b_{2g}$ -орбиталь ( $d_{xy}$ ).

Таблица 12.9

Таблица характеров для группы  $D_{4h}$ 

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	$i$	$2S_4$	$\delta_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y), (xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

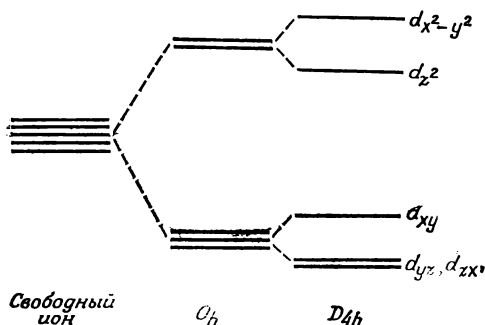


Рис. 12.13. Влияние на уровни энергии октаэдрической системы растяжения связей с лигандами вдоль оси  $z$ .

Простые соображения, основанные на электростатике, показывают, что, так как пара  $d_{zx}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей, вообще говоря, находится на большем расстоянии от лигандов, чем  $d_{xy}$ , набор  $e_g$ -орбиталей имеет более низкую энергию, чем  $b_{2g}$ . Аналогично орбитали для октаэдрической конфигурации, относящиеся к  $e_g$ -типу, расщепляются, причем  $a_{1g}(d_{z^2})$ -орбиталь более стабильна, чем  $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ -орбиталь. Результирующая схема уровней энергии показана на рис. 12.13.

Искажения октаэдра только что рассмотренного типа весьма часто наблюдаются в кристаллах. Причина их возникновения лежит в доказанной Яном и Теллером общей теореме, которая гласит, что если нелинейная молекула находится в орбитально-вырожденном состоянии, то она будет искажаться, чтобы снять это вырождение (доказательство см. в [2]). Из этой теоремы следует, например, ян-теллеровская нестабильность основных состояний октаэдрических комплексов слабого поля  $E_g$ - или  $T_{1g}$ -симметрии. Таким образом, следует ожидать, что в случае слабого поля как правильные октаэдры существуют только комплексы с конфигурациями  $d^3$ ,  $d^5$ ,  $d^8$ , основные состояния которых  $^4A_{2g}$ ,  $^6A_{1g}$  и  $^3A_{2g}$  соответственно.

Возьмем для примера ион  $\text{Cu}^{2+}$  с конфигурацией  $d^9$ . В октаэдрическом комплексе наименее по энергии электронной конфигурацией будет  $t_{2g}^6 e_g^3$ , которая приводит к состоянию  $^2E_g$ . Для такого состояния дырка с равной вероятностью может находиться как на  $d_{z^2}$ -, так и на  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталях. Однако, как было показано ранее, тетрагональное растяжение вдоль оси  $z$  расщепит  $^2E_g$ -состояние на две компоненты, из которых низшая по энергии соответствует дырке на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали. Но если произвести тетрагональное сжатие вдоль оси  $z$ , то  $d_{z^2}$ -орбиталь будет иметь более высокую энергию, чем  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, так что дырка будет

на  $d_{z^2}$ -орбитали. Теорема Яна — Теллера не говорит, какая из указанных возможностей реализуется, возможно, появляется еще какое-нибудь искажение, которое и снимает вырождение. Рентгеноструктурный анализ показывает, что аксиальные связи в октаэдрических комплексах меди почти всегда длиннее экваториальных. Однако на практике трудно найти неоспоримый пример проявления теоремы Яна — Теллера в основном состоянии, так как в большинстве случаев проявляются и другие факторы, такие, как дальнедействующие взаимодействия в кристаллах. Спектроскопические подтверждения ян-теллеровских искажений в возбужденных состояниях намного убедительнее.

Если полностью удалить *транс*-лиганды, то образуется плоский квадратный комплекс, который также имеет симметрию  $D_{4h}$ . Для таких комплексов  $d_{z^2}$ -орбиталь может стабилизироваться в такой степени, что она станет более связывающей, чем  $d_{xy}$ -орбиталь.

Для структур, не связанных тесно с октаэдрической конфигурацией  $ML_6$ , необходимо провести вспомогательную оценку расщеплений между  $d$ -орбиталями на основе простой электростатической модели в сочетании с применением соответствующей таблицы характеров. Затем необходимо попытаться устранить оставшиеся неопределенности в картине расщеплений, привлекая данные эксперимента; редко, когда имеет смысл обращаться к более сложным моделям.

Существует одна важная структура, заслуживающая подробного рассмотрения. Это тетраэдрическое  $ML_4$ -расположение лигандов. Как показывает рис. 12.14, тетраэдр так же, как и октаэдр, тесно связан с кубом. Поэтому тесно связаны и расщепления  $d$ -орбиталей в октаэдрических и тетраэдрических комплексах. Таблица характеров тетраэдрической группы  $T_d$  была приведена в табл. 8.1. В системе координат, изображенной на рис. 12.14 при помощи аргументов, основанных на электростатике, нетрудно показать, что  $t_2$ -набор  $d$ -орбиталей ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$ ) менее стабилен, чем  $e$ -набор ( $d_{z^2}$  и  $d_{x^2-y^2}$ ). Поэтому в пределе слабого поля расщепления термов в  $T_d$  инвертированы по сравнению с группой  $O_h$ .

Как октаэдрические, так и тетраэдрические случаи можно включить в одну диаграмму,

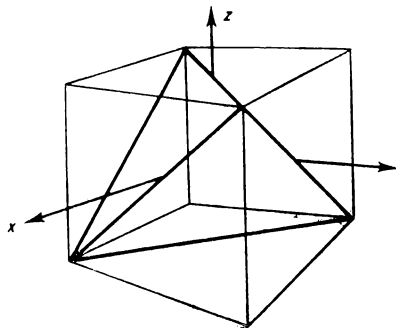


Рис. 12.14. Взаимосвязь между тетраэдром и кубом.





результат был обескураживающим: в некоторых случаях было трудно получить даже правильный знак  $\Delta$ .

Еще одна причина неудовлетворенности простой электростатической моделью состоит в том, что член электронного отталкивания  $B$ , который в теории поля лигандов рассматривают как эмпирический параметр, обычно значительно меньше его значения в свободном ионе. Наиболее вероятной причиной этого является делокализация  $d$ -электронов по орбиталям лигандов. В количественной форме наиболее естественно учесть делокализацию на основе метода молекулярных орбиталей, причем этот метод имеет то преимущество, что он допускает как эмпирические, так и неэмпирические подходы. Неэмпирические расчеты комплексов переходных металлов в вычислительном отношении более трудоемки, однако не в такой степени, чтобы быть недоступными для современных ЭВМ, и в дальнейшем они, по-видимому, станут наиболее распространенными.

В эмпирической теории молекулярных орбиталей комплексов переходных металлов в качестве базиса используют  $nd$ -,  $(n+1)s$ - и  $(n+1)p$ -орбитали металла и соответствующие орбитали лигандов. Таким образом, для первого ряда переходных элементов базис составляют  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбитали. Однако неэмпирические расчеты показывают, что  $3s$ - и  $3p$ -орбитали расположены по энергии не намного ниже этой «валентной оболочки», и ими нельзя пренебрегать в более точных расчетах.

Для октаэдрических комплексов уже были определены типы симметрии, к которым принадлежат  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -орбитали, — это

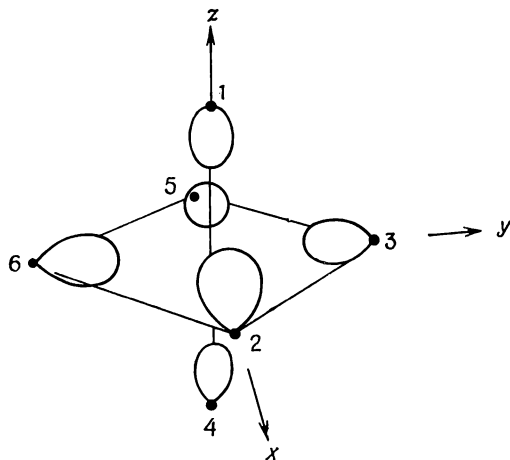


Рис. 12.16. Базисные орбитали лигандов  $\sigma$ -симметрии для октаэдрических комплексов.

$s(A_{1g})$ ,  $p(T_{1u})$  и  $d(E_g + T_{2g})$ . Начнем с рассмотрения того, как эти орбитали комбинируют с образованием шести орбиталей лигандов, каждая из которых аксиально-симметрична по отношению к связи  $M-L$  (см. схему на рис. 12.16). Эти так называемые  $\sigma$ -орбитали могут представлять собой  $s$ - или  $p\sigma$ -орбитали атомов лигандов или должным образом выбранные комбинации тех и других. Пример такой орбитали — орбиталь неподеленной пары лиганда  $NH_3$ .

Если отождествить шесть орбиталей лигандов с волновыми функциями  $\phi_1 \dots \phi_6$  (нумерация показана на рис. 12.16), то задача заключается в нахождении приведенных по симметрии комбинаций этих функций, принадлежащих к одному из типов симметрии группы  $O_h$ . Здесь будем следовать схеме нахождения приведенных по симметрии комбинаций водородных орбиталей для молекулы метана, рассмотренной в разд. 8.2.

Комбинация

$$\theta_1 = 6^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6), \quad (12.21)$$

где  $6^{-1/2}$  — нормировочная постоянная, очевидно, принадлежит к полносимметричному типу  $A_{1g}$ . Три другие функции имеют вид

$$\begin{aligned} \theta_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\phi_1 - \phi_2), \\ \theta_3 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\phi_3 - \phi_4), \\ \theta_4 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\phi_5 - \phi_6). \end{aligned} \quad (12.22)$$

Из рис. 12.16 видно, что эти функции имеют те же свойства симметрии, что и три  $p$ -орбитали ( $p_z$ ,  $p_x$  и  $p_y$  соответственно), и так же, как и последние, принадлежат типу симметрии  $T_{1u}$ .

После того как были получены четыре из шести возможных линейных комбинаций функций  $\phi_1 \dots \phi_6$ , остается найти еще две комбинации. Можно предположить, что они должны принадлежать двукратно вырожденным типам симметрии  $E_g$  или  $E_u$ . Искомые комбинации должны быть ортогональны (12.21) и каждой из функций (12.22). Функция

$$\theta_5 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6) \quad (12.23)$$

удовлетворяет этим требованиям, а функция

$$\theta_6 = \frac{1}{2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5) \quad (12.24)$$

образована при помощи коэффициентов того же типа. Однако эта функция не ортогональна (12.23), и удобнее выбрать шес-

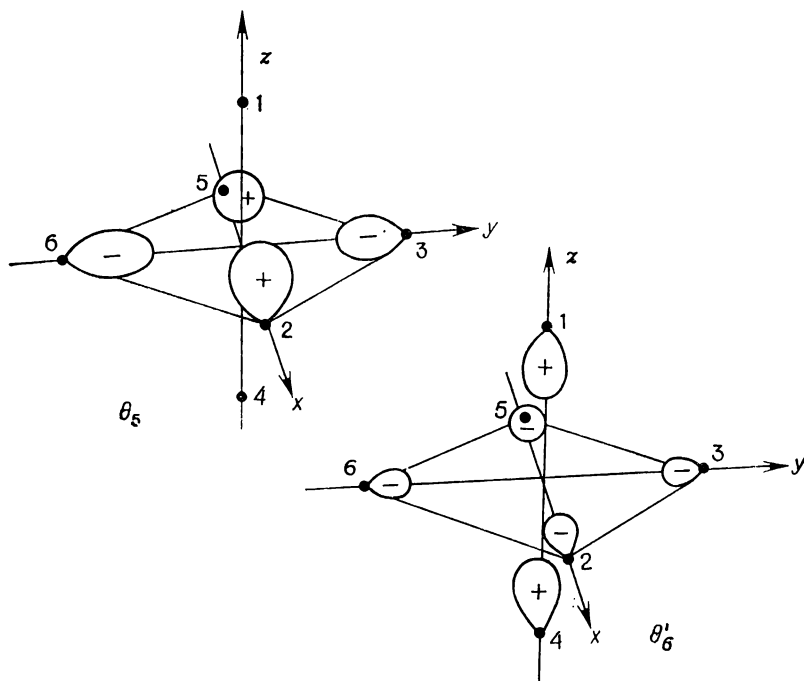


Рис. 12.17. Приведенные по симметрии  $\theta_5$ - и  $\theta'_6$ -орбитали лигандов [см. уравнения (12.23) и (12.25)].

тую функцию в виде комбинации  $\theta_5$  и  $\theta_6$ , ортогональной  $\theta_5$ , т. е.

$$\theta'_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}(2\theta_6 + \theta_5) = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6). \quad (12.25)$$

Функции  $\theta_5$  и  $\theta'_6$  схематически показаны на рис. 12.17. Очевидно, они напоминают  $d_{x^2-y^2}$ - и  $d_{z^2}$ -орбитали соответственно. Отсюда заключаем, что они принадлежат типу симметрии  $E_g$ . Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей показана на рис. 12.18. Важно отметить, что имеются такие комбинации  $\sigma$ -орбиталей лигандов, которые могут взаимодействовать с  $4s$ -,  $4p$ - и  $3d(e_g)$ -орбиталями, но нет комбинаций, способных взаимодействовать с несвязывающими в этой схеме  $3d(t_{2g})$ -орбиталями.

Если в качестве типичного лиганда взять молекулу  $\text{NH}_3$ , то здесь каждой орбитали лиганда соответствуют два электрона (неспаренные электроны  $\text{NH}_3$ ). Этих двенадцати электронов как раз достаточно для заполнения шести связывающих молекулярных орбиталей, что подтверждает важную роль  $4s$ - и  $4p$ -орбиталей металла в образовании ковалентной связи. Все электроны

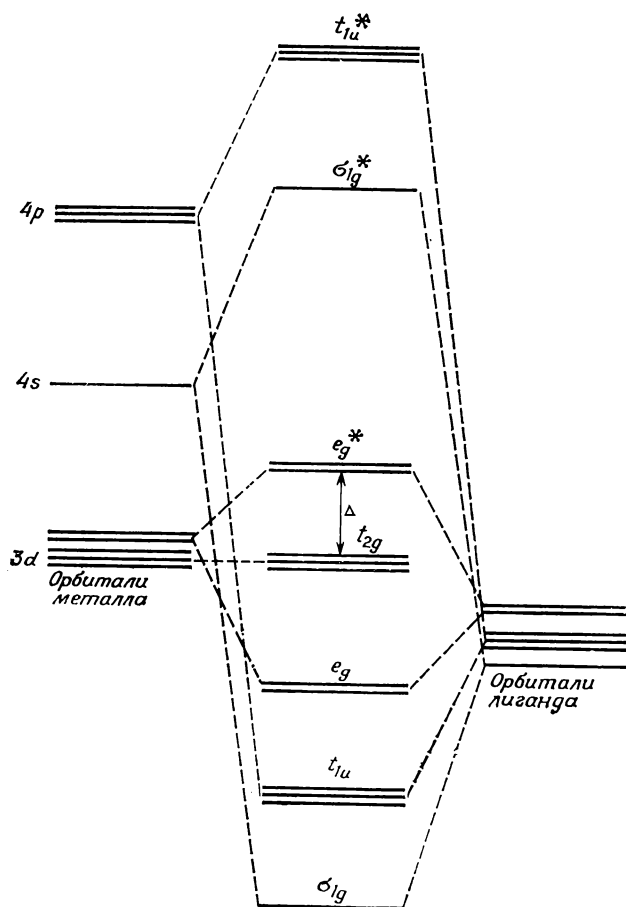


Рис. 12.18. Корреляционная диаграмма для молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса.

Звездочками помечены разрыхляющие орбитали.

с 3d-оболочки металла перейдут тогда на несвязывающие  $t_{2g}$ - и разрыхляющие  $e_g^*$ -орбитали (это не значит, что можно различить электроны лиганда и металла, а есть просто удобный способ описания). Поэтому ситуация эквивалентна модели поля лигандов или кристаллического поля при условии, что расщепление  $e_g - t_{2g}$  отождествлено с параметром  $\Delta$ .

Чтобы разрыхляющая  $e_g^*$ -орбиталь состояла в основном из d-орбиталей металла, необходимо, чтобы d-орбитали имели большие энергии, чем орбитали лигандов. Потенциалы ионизации

элементов первого ряда переходных металлов составляют примерно 6,5 эВ, так что по теореме Купманса энергии  $d$ -орбиталей равны примерно —6,5 эВ. Таким образом, несомненно, что для нулевого состояния окисления  $d$ -орбитали имеют большие энергии, чем орбитали лигандов:  $\text{NH}_3$ , например, имеет потенциал ионизации, равный 10,15 эВ, т. е. энергия орбитали неподеленной пары составляет —10,15 эВ. Для высших состояний окисления ситуация менее очевидна, поскольку потенциал ионизации металла в состоянии окисления +1 увеличивается до  $\sim 16$  эВ, а в состоянии окисления +2 — до  $\sim 30$  эВ. Поэтому энергия  $d$ -орбитали чувствительна к полному заряду на металле.

Неэмпирические расчеты, как правило, подтверждают точку зрения, что  $e_g$ -орбитали в основном по своему характеру суть  $3d$ -орбитали. Так, расчеты Московитца и сотр. [5] для системы  $[\text{NiF}_6]^{4+}$ , в которой металл имеет формальное состояние окисления +2, показывают, что полный заряд на Ni равен +1,8, а  $e_g$ -орбитали на 98% состоят из  $d$ -орбиталей и только на 2% из  $2p$ -орбиталей фтора. В противоположность этому расчетами было установлено, что  $t_{2g}$ -орбитали имеют значительную (23%) примесь  $p$ -орбиталей фтора, представляя собой еще не рассмотренные  $p\pi$ -орбитали лиганда.

Определение приведенных по симметрии комбинаций двенадцати  $p\pi$ -орбиталей лигандов составляет довольно трудную задачу. Ограничимся указанием их принадлежности  $T_{1g}$ -,  $T_{1u}$ -,  $T_{2g}$ - и  $T_{2u}$ -типам симметрии. Так как орбитали атома металла с симметрией  $T_{1g}$  и  $T_{2u}$  отсутствуют, орбитали лигандов с такой симметрией несвязывающие. Орбитали лигандов с симметрией  $T_{1u}$  взаимодействуют с  $4p$ -орбиталями атома металла, а  $T_{2g}$ -орбитали — с  $3d$ -орбиталями атома металла. Наличие этих взаимодействий очевидно из рис. 12.19. Именно последнее из упомянутых выше взаимодействий наиболее тесно связано со спектроскопическими свойствами комплексов, так как оно отчасти определяет значение  $\Delta$ .

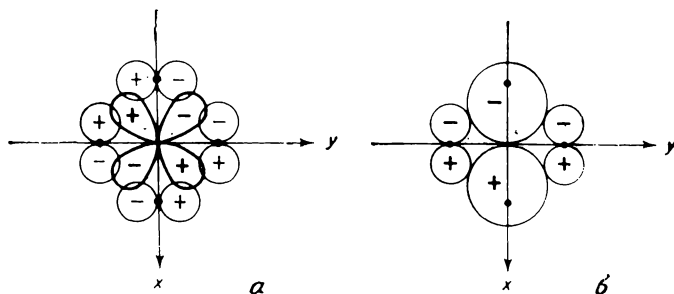


Рис. 12.19. Перекрытие  $p$ -орбиталей лиганда с орбиталями металла  $t_{2g}$ - (а) и  $t_{1u}$ - (б) симметрии.

Если  $\pi$ -орбитали лиганда заняты электронами и имеют более низкую энергию, чем  $d$ -орбитали, то образование  $\pi$ -связей будет уменьшать значение  $\Delta$ ; считают, что к этой категории лигандов относятся галогенид-ионы. Если же  $\pi$ -орбитали лиганда выше по энергии, чем  $3d$ -орбитали, и не заполнены электронами, то они будут увеличивать значение  $\Delta$ . Эти два случая проиллюстрированы рис. 12.20.

Считают, что к распространенным лигандам, для которых важна  $\pi$ -связь, относятся CO, NO,  $\text{CN}^-$  и лиганды, содержащие элементы второго периода периодической таблицы, например  $\text{PF}_3$ .  $\pi$ -Орбитали лиганда CO представляют собой молекулярные  $\pi$ -орбитали, они показаны на рис. 6.11. Важны как заполненные связывающие  $\pi$ -орбитали ( $1\pi$ ), так и вакантные разрыхляющие  $\pi$ -орбитали ( $2\pi$ ). Влияние первых сводится к уменьшению  $\Delta$ , а вторых — к увеличению  $\Delta$ . Так как указанные лиганды всегда образуют низкоспиновые комплексы, то можно предположить, что  $2\pi$ -орбитали играют более важную роль. Из рис. 6.11 видно, что  $2\pi$ -орбиталь имеет большую амплитуду на атоме углерода.

Смешивание  $3d(t_{2g})$ -,  $1\pi$ - и  $2\pi$ -орбиталей приводит к определенному перераспределению электронов между лигандом и металлом и даже к перераспределению электронов между лигандами. Так, в случае CO считают, что смещение электронной плотности направлено в основном с  $3d$ -орбитали на карбонильную  $2\pi$ -орбиталь, причем оно отчасти компенсируется противоположно направленным смещением в  $\sigma$ -системе. Уменьшение силовой постоянной связи  $\text{C}=\text{O}$  при образовании связи с переходным металлом было приписано частичному заполнению карбонильной разрыхляющей  $\pi$ -орбитали.

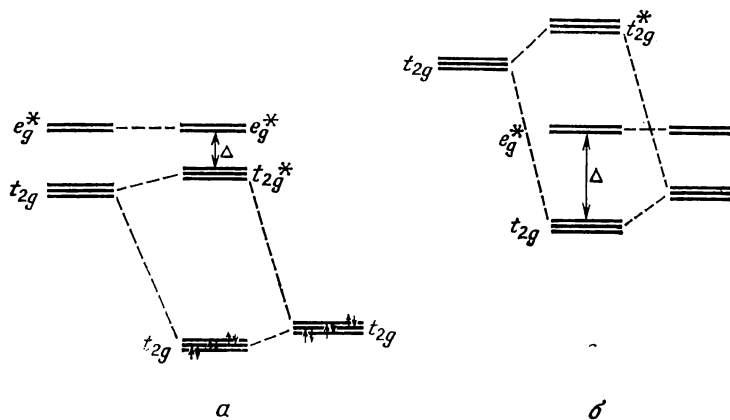


Рис. 12.20. Влияние  $\pi$ -связи лиганда и металла на  $\Delta$ .  
 а — заполненные орбитали лигандов; б — вакантные орбитали лигандов

Здесь следует кратко упомянуть о приближенном варианте метода молекулярных орбиталей, который первоначально был развит для расчетов свойств твердых тел на основе зонной теории, а затем перенесен Слейтером и Джонсоном в область молекулярных расчетов [6]. Он был назван методом ССП-Х $\alpha$ . Это метод молекулярных орбиталей в том смысле, что он основан на одноэлектронной волновой функции, но без приближения ЛКАО. Гамильтониан носит эмпирический характер (фактор  $\alpha$  в названии метода обозначает эмпирический параметр), однако учитывает отталкивание электронов, включая обменные эффекты, связанные с антисимметрией волновой функции. Молекулярные орбитали находят по способу ССП, путем разбиения пространства на сферические области и расчета волновых функций для каждой из сфер, а затем наложения на них условия непрерывности при переходе через промежуточную область от одной сферы к другой.

Метод ССП-Х $\alpha$  требует меньшего объема вычислений, чем ЛКАО-процедура, поскольку в нем не надо рассчитывать интегралы электронного отталкивания в базисе атомных орбиталей. С его помощью получены обнадеживающие с точки зрения интерпретации спектроскопических свойств результаты, однако оказалось, что он непригоден для расчетов геометрии молекул. Этот метод почти несомненно будут применять в расчетах твердых тел, но он может оказаться лишь временной модой для расчета молекул.

## 12.6. Сандвичевые соединения

В этом разделе будет дан краткий обзор одного из наиболее интересных типов химической связи, а именно связи между переходным металлом и ненасыщенным органическим углеводородом. Такие соединения были известны в течение многих лет, однако только с 50-х годов были в должной мере оценены их особые свойства.

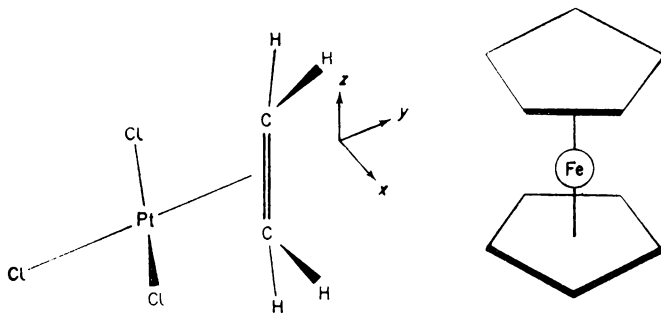


Рис. 12.21. Структура аниона соли Цейзе и ферроцена.



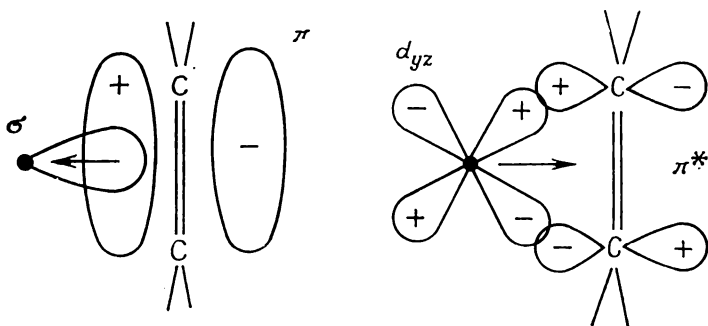


Рис. 12.22.  $\pi$ - и  $\pi^*$ -Орбитали этилена, участвующие в образовании связи с металлом.

Стрелками указаны направления переноса электрона под влиянием каждого взаимодействия.

В 1827 г. Цейзе получил комплексную соль этилена и платины, имеющую формулу  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ . Структура ее, установленная только в 1954 г. методом рассеяния рентгеновских лучей, приведена на рис. 12.21. В 1951 г. был получен комплекс радикала циклопентадиенила и железа, обычно называемый ферроценом. Его структура, изученная в 1955 г. методом рассеяния рентгеновских лучей, также показана на рис. 12.21. Смысл термина «сэндвичевые» соединения для таких систем очевиден. Указанные два соединения — прототипы большого семейства соединений, характеризующихся тем, что связь в них, по-видимому, обусловлена перекрытием  $d$ -орбиталей металла и молекулярных  $\pi$ -орбиталей углеводорода.

Качественная картина молекулярных орбиталей при образовании связи металл — этилен была дана Дьюаром и Шаттом и Дункансоном в начале 50-х годов и выдержала испытание временем и сопоставлением с современными неэмпирическими расчетами. Ее существенной особенностью является взаимодействие между заполненной связывающей  $\pi$ -орбиталью этилена с вакантными  $d$ -,  $s$ - или  $p$ -орбиталями металла. Это приводит к переносу электронов с этилена на металл, однако имеется компенсирующий поток, направленный в противоположную сторону и обусловленный перекрытием заполненных  $d$ - или  $p$ -орбиталей металла с вакантной разрыхляющей  $\pi$ -орбиталью этилена: обычно это называют обратной связью\*. Участвующие в этой схеме орбитали показаны на рис. 12.22.

Неэмпирические расчеты были проведены для систем  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  и  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  [7]. На рис. 12.23 показаны энергии

\* Back-bonding (англ.). — Прим. перев.

валентных орбиталей  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}$ , а также связывающих ( $\pi$ -) и разрыхляющих ( $\pi^*$ -) орбиталей этилена. Показаны также наивысшая заполненная и наинизшая вакантная  $\sigma$ -орбитали этилена. Оба металла относятся к системам с конфигурацией  $d^{10}$ . Не вызывает удивления (судя по относительным энергиям этих орбиталей), что в первом комплексе результирующий перенос электронов происходит от этилена к  $\text{Ag}^+$  (и составляет примерно  $0,15e$ ), а во втором — от  $\text{Pd}$  к этилену (на величину  $\sim 0,20e$ ). Обратная связь на комплексе серебра подавлена положительным зарядом на металле.

Несмотря на то что оба эти расчета были основаны на предположении, что комплексы имеют структуру, в которой этилен сохраняет плоскую геометрию, а рентгенографические исследования соли Цейзе указывают на определенные отклонения от этой структуры, в обоих случаях было найдено значительное смешивание  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей этилена, обусловленное тем, что и те, и другие взаимодействуют с одними и теми же орбиталями металла. В частности, для комплекса  $\text{Pd}$  орбиталь  $\sigma^+$  получает примерно  $0,1e$  за счет  $d$ -орбиталей металла.

Молекулярные орбитали ферроцена были объектом многочисленных расчетов, однако в рамках полуэмпирических моделей не удалось правильно получить ни порядка орбитальных энергий, ни распределения зарядов в молекуле. Можно указать две крайние точки зрения на эту молекулу: это комплекс или между  $\text{Fe}^{2+}$  и двумя цикlopентадиенильными анионами  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ,

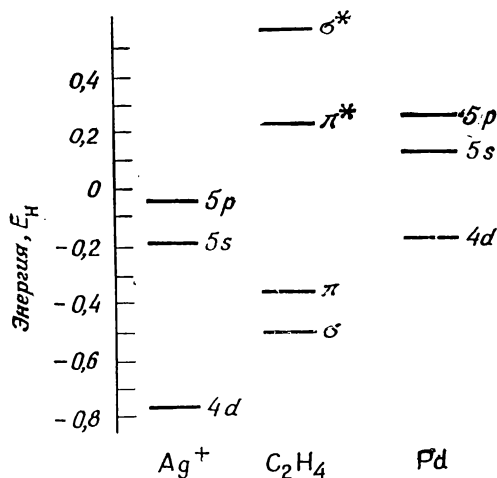


Рис. 12.23. Энергии наивысших заполненных ( $\pi$ -,  $\sigma$ -,  $4d$ -) и наинизших вакантных ( $\pi^*$ -,  $\sigma^*$ -,  $5s$ -,  $5p$ -) орбиталей для соединений  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  и  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .

или между нейтральным атомом Fe и двумя радикалами цикlopентадиенила  $C_5H_5\cdot$ . Неэмпирические расчеты Кутье и сотр. [8] дают для полного заряда на металле значение 1,23e, указывая на то, что действительная ситуация находится почти на середине между двумя указанными выше крайними случаями. Расчеты подтверждают ту точку зрения, что наивысшие заполненные молекулярные орбитали образованы в основном  $3d$ -орбиталями Fe и  $\pi$ -орбиталями  $C_5H_5$ , и здесь они будут рассмотрены именно в этом смысле.  $\pi$ -Орбитали  $C_5H_5$  будут более подробно обсуждены в гл. 14. Их можно классифицировать по поведению при операциях группы  $C_5$  (которая состоит только из тождественной операции и вращений вокруг оси  $C_5$ ) по типам симметрии  $A$ ,  $E_1$  и  $E_2$  в порядке увеличения энергии. Полносимметричная орбиталь  $A$  не меняет знака при перемещении по кольцу. Двукратно вырожденные  $E_1$ -орбитали имеют на кольце одну линию узлов и  $E_2$ -орбитали — две такие линии. Картина очень близка картине первых трех  $\pi$ -орбиталей бензола [выражения (9.38) — (9.40)].

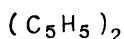
Ферроцен в твердом состоянии имеет симметрию  $D_{5d}$ , т. е. два кольца находятся в шахматной конформации. Орбитали для  $C_5H_5$  можно очевидным образом скомбинировать в «плюс»- и «минус»-комбинации. Две  $A$ -орбитали дают для группы  $D_{5d}$  типы симметрии  $A_{1g} + A_{2u}$ , две  $E_1$ -орбитали —  $E_{1g} + E_{1u}$  и  $E_2$ -орбитали —  $E_{2g} + E_{2u}$ .

Взяв ось  $C_5$  в качестве оси  $z$ , найдем, что  $d$ -орбитали принадлежат следующим типам симметрии:

$$\begin{aligned} A_{1g}: 3d_{z^2}, \\ E_{1g}: 3d_{xz}, 3d_{yz}, \\ E_{2g}: 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}. \end{aligned} \quad (12.26)$$

Таким образом, каждая из этих орбиталей взаимодействует только с одной приведенной по симметрии комбинацией  $\pi$ -орбиталей. Корреляционная диаграмма показана на рис. 12.24, причем окончательный порядок связывающих орбиталей указан согласно данным неэмпирических расчетов. Стабилизация  $\pi$ -орбиталей симметрии  $A_{2u}$  и  $E_{1u}$  могла бы быть осуществлена взаимодействием с  $4p$ -орбиталями железа. На рис. 12.24 также показаны две орбитали, возникающие из  $\sigma$ -орбиталей  $C_5H_5$ -групп.

В ферроцене имеется достаточно электронов, чтобы заполнить все орбитали вплоть до  $e_{1u}$ , причем наивысшая заполненная орбиталь образована главным образом  $\pi$ -орбиталями. Наивысшая по энергии орбиталь, которая представляет собой в основном  $3d$ -орбиталь железа, — это  $e_{2g}$ -орбиталь. Исходя из ионного приближения, в котором две  $C_5H_5$ -группы соединяются с ионом  $Fe^{2+}$ , получим, что  $e_{1g}$ - и  $e_{1u}$ -орбитали лигандов заполнены элек-



Ферроцен

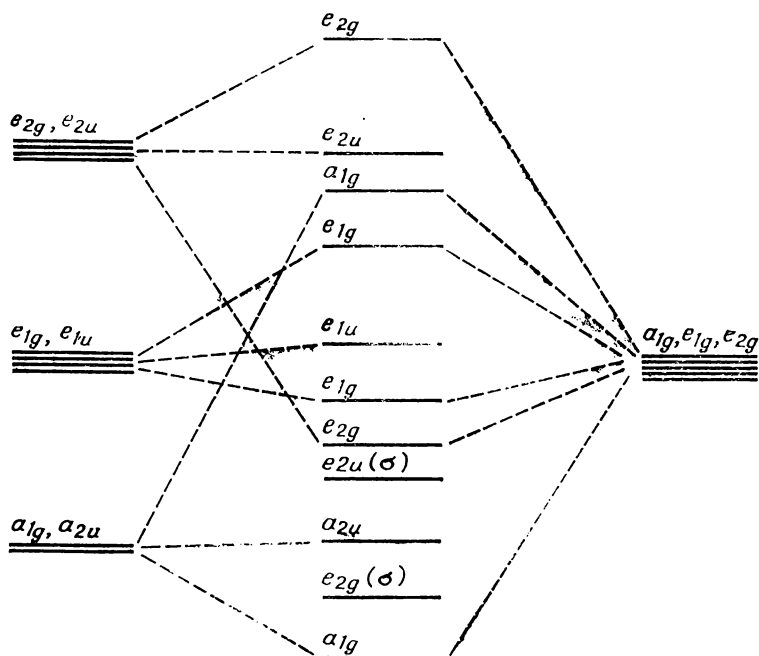


Рис. 12.24. Корреляционная диаграмма для молекулярных орбиталей ферроцена.

тронами. Перенос электронов на металл происходит тогда путем смешивания с  $3d(e_{1g})$ - или  $4p(e_{1u})$ -орбиталями. В такой картине перенос электронов с  $3d$ - на разрыхляющие  $\pi$ -орбитали менее вероятен ввиду высокой энергии этих орбиталей.

Для подтверждения схемы орбиталей, приведенной на рис. 12.24, можно было бы привлечь данные фотоэлектронной спектроскопии, однако неэмпирические расчеты показывают, что рассматриваемая молекула одна из немногих, для которых не выполняется теорема Купманса. Основное состояние положительного иона в действительности возникает путем удаления электрона с наивысшей заполненной  $e_{2g}$ -орбитали, а не  $e_{1u}$ - или  $e_{1g}$ -орбиталей, лежащих выше ее по энергии. Это подтверждается данными ЭПР, поскольку  $e_{2g}$ -орбиталь в отличие от  $e_{1u}$ - или  $e_{1g}$ -орбиталей, есть в основном  $3d$ -орбиталь. Теорема Купманса не выполняется по той причине, что в процессе ионизации происходит значительное перераспределение электронов, так что

молекулярные орбитали положительного иона очень сильно отличаются от молекулярных орбиталей нейтральной молекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *George P., McClure D. S.*, Progr. Inorg. Chem., **1**, 381 (1959).
2. *Murrell J. N., Kettle S. F., Tedder J. M.*, Valence Theory, 2nd edition, Wiley, London, 1970, p. 230, 248.
3. *Dunn T. M., McClure D. S., Pearson R. G.*, Some Aspects of Crystal Field Theory, Harper and Row, New York, 1965.
4. Jørgensen, Thesis, Copenhagen, 1957.
5. *Moskowitz J. W., Hollister C., Hornbach C. J., Basch H.*, J. Chem. Phys., **53**, 2570 (1970).
6. *Johnson K. H.*, J. Chem. Phys., **45**, 3085 (1966).
7. *Murrell J. N., Scollary C. E.*, J. C. S. Dalton, 1034 (1977).
8. *Coutiere M. M., Demuyne J., Veillard A.*, Theor. Chim. Acta, **27**, 281 (1972).

## Основы метода валентных схем

### 13.1. Волновая функция Гайтлера — Лондона для двухэлектронной связи

Первой квантовомеханической теорией двухэлектронной связи была теория молекулы водорода, предложенная Гайтлером и Лондоном в 1927 г. Эта теория в 30-х годах была развита Полингом и другими исследователями во всеобъемлющую теорию химической связи, названную *методом валентных схем*. Она охватывала все молекулы от малых до больших, от ароматических углеводородов до комплексов переходных металлов, а также и твердые тела. Фактически для всех систем, обсуждавшихся в предыдущих главах, возможно рассмотрение на основе метода валентных схем, параллельное приведенному анализу по методу молекулярных орбиталей.

Ввиду исторического значения и всеобъемлющего охвата рассматриваемой области может показаться странным, что изложение деталей метода валентных схем приведено только в конце книги, особенно когда некоторые наиболее важные концепции теории валентности, такие, как *гибридизация* и *резонанс*, были сформулированы вначале как часть метода молекулярных орбиталей. Причина того, что авторы отложили описание этого вопроса до столь поздней стадии, заключается в том, что метод валентных схем в своей простейшей форме дает, вообще говоря, менее удовлетворительную картину химической связи, чем *простейший вариант* теории молекулярных орбиталей.

Это подтверждается многими примерами. В разд. 6.2 было показано, что свойства гомоядерных двухатомных молекул, в частности их магнитные свойства и поведение при ионизации, просто объясняются на основе энергетических диаграмм молекулярных орбиталей, приведенных на рис. 6.6 и 6.7. Аналогичная интерпретация этих свойств в методе валентных схем отсутствует.

Второй пример дает теория ароматичности, которая будет обсуждаться в гл. 14. Метод молекулярных орбиталей дает простое объяснение того, почему циклические ионы  $C_5H_5^+$  и  $C_7H_7^+$  стабильны, а  $C_5H_5^+$  и  $C_7H_7^+$  нет. Чтобы дать объяснение этому на основе метода валентных схем, нужно знать некоторые тонкие свойства гамильтониановских интегралов с волновыми функциями метода валентных схем. В обоих случаях метод валент-

ных схем, взятый в его полном виде, даст удовлетворительное объяснение экспериментальных фактов, однако это объяснение нельзя полностью понять без такого углубления в квантовую механику, которое не соответствовало бы характеру данной книги.

Одной из причин уменьшения роли метода валентных схем за последние двадцать лет была трудность переноса его на неэмпирический уровень для всех молекул, за исключением простейших. Машинные программы для проведения неэмпирических расчетов по методу молекулярных орбиталей доступны уже в течение многих лет в качестве стандартных программ и требуют ЭВМ только умеренных размеров. Программы же для неэмпирических расчетов по методу валентных схем не столь широко доступны, а те, которые были написаны отдельными группами исследователей, обычно применимы лишь к ограниченным классам молекул.

Неэмпирические расчеты по методу валентных схем сравнительно трудно проводить в силу нескольких причин. Возможно, наиболее существенно, что в методе валентных схем нет аналога хартри-фоковскому пределу в методе молекулярных орбиталей, который можно было бы представить одной-единственной детерминантной волновой функцией, такой, как (8.9). Простейшие волновые функции метода валентных схем для молекул, имеющих ковалентные связи, всегда состоят из более чем одной детерминантной функции. Вторая причина состоит в том, что проведение алгебраических выкладок для гамилтониановских интегралов и интегралов перекрывания с детерминантными функциями метода валентных схем труднее, чем с детерминантными функциями метода молекулярных орбиталей, так как одноэлектронные функции  $[\psi_r(i)]$  в формуле (8.9) метода молекулярных орбиталей взаимно ортогональны, в то время как в методе валентных схем они неортогональны. Проведенная оценка показывает, что метод валентных схем был применен менее чем в 5% неэмпирических расчетов, опубликованных за прошедшие 20 лет, причем ни один из этих расчетов не был посвящен рассмотрению больших молекул.

Сделанные выше замечания могли бы показаться достаточной причиной для полного исключения метода валентных схем из настоящей книги. Однако это означало бы пренебрежение той важной ролью, которую сыграла эта теория в формировании языка химии. Кроме того, необходимо рассмотреть ее основные представления, чтобы понять такие широко распространенные концепции, как, например, концепция резонанса.

Суть понятия ковалентной связи в теории валентности Льюиса состоит в том, что электроны обобществляются двумя атомами, так что каждый из них приобретает структуру благород-

ного газа. В простейшем случае  $H_2$  каждый атом имеет в совместном пользовании пару электронов и обладает замкнутой структурой атома He. Гайтлер и Лондон дали следующее описание этого обобществления электронов.

Пусть  $\phi_a$  и  $\phi_b$  — атомные  $1s$ -орбитали двух атомов водорода. Волновые функции, описывающие два атома, находящихся на большом, но конечном расстоянии друг от друга, имеют вид

$$\phi_a(1)\phi_b(2) \quad \text{или} \quad \phi_b(1)\phi_a(2), \quad (13.1)$$

где 1 и 2 — номера электронов. Эти две функции отличаются только распределением двух электронов по двум атомам. Так как электроны неразличимы, то удовлетворительная волновая функция должна учитывать оба способа размещения электронов. Поэтому Гайтлер и Лондон предложили рассматривать в качестве волновых функций молекулы водорода следующие две функции ( $N_{\pm}$  — нормировочный множитель, различный для двух случаев):

$$\Psi_{\pm} = N_{\pm} [\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_b(1)\phi_a(2)]. \quad (13.2)$$

Ввиду того что эти две функции точно описывают систему, когда атомы находятся на бесконечном расстоянии друг от друга, предположим, что они являются приближенными функциями для тех электронных состояний  $H_2$ , которые диссоциируют на атомы водорода в основном состоянии. Одно из них — основное состояние  $H_2$ . Какая из функций,  $\Psi_+$  или  $\Psi_-$ , описывает основное состояние  $H_2$ , можно определить, сравнивая электронные плотности двух состояний с тем, что уже известно из гл. 5 и 6 относительно электронной плотности основного состояния  $H_2$ .

Согласно стандартному определению двухчастичной плотности вероятности, из выражения (13.2) получим

$$P_{\pm}(1, 2) = \Psi_{\pm}^2 = N_{\pm}^2 [\phi_a^2(1)\phi_b^2(2) + \phi_b^2(1)\phi_a^2(2) \pm 2\phi_a(1)\phi_b(1)\phi_a(2)\phi_b(2)]. \quad (13.3)$$

Чтобы найти одноэлектронную плотность, необходимо усреднить это выражение по положению второго электрона:

$$P_{\pm}(1) = \int P_{\pm}(1, 2) dv_2 = N_{\pm}^2 [\phi_a^2(1) + \phi_b^2(1) \pm 2S_{ab}\phi_a(1)\phi_b(1)], \quad (13.4)$$

где  $S_{ab}$  — интеграл перекрывания. Плотность перекрывания принимает свое наибольшее значение, когда обе функции  $\phi_a(1)$  и  $\phi_b(1)$  велики, что имеет место в области между ядрами. Для состояния  $\Psi_+$  обменная плотность увеличивает плотность между ядрами, а для  $\Psi_-$  — уменьшает ее. Поскольку уже было показано (ср. с рис. 5.9), что в связывающем состоянии электроны



вытягиваются в область между ядрами, а в разрыхляющем — выталкиваются, можно сделать вывод, что  $\Psi_+$  есть искомая волновая функция основного состояния  $H_2$ , а  $\Psi_-$  описывает разрыхляющее состояние.

Функции (13.2) дают только пространственные части электронных волновых функций; для полного описания электронных состояний их следует умножить на соответствующие спинные функции. Кроме того, известно (см. гл. 8), что *полная* волновая функция должна быть антисимметрична при перестановке двух электронов. Функция  $\Psi_+$  симметрична при перестановке аргументов и, следовательно, должна быть умножена на антисимметричную спинную функцию. Для двух электронов, которые порознь имеют спинные функции  $\alpha$  или  $\beta$  (см. гл. 8), имеется только одна антисимметричная спинная комбинация, а именно

$$\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2). \quad (13.5)$$

Можно построить три спинные функции, симметричные при перестановке электронов

$$\begin{aligned} &\alpha(1)\alpha(2), \\ &\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2), \\ &\beta(1)\beta(2). \end{aligned} \quad (13.6)$$

Вследствие взаимного уничтожения вкладов от  $\alpha$ - и  $\beta$ -компонент функция (13.5), очевидно, имеет нулевую проекцию спинного углового момента на ось  $z$ . Так как других антисимметричных спинных состояний нет, (13.5) должна быть синглетным спинным состоянием ( $S = 0$ ,  $M_s = 0$ ), описанным в разд. 11.2. Набор функций (13.6) составляет триплетное спинное состояние со спинными квантовыми числами  $S = 1$ ,  $M_s = 1, 0, -1$ .

Комбинируя (13.2) и (13.5), получим электронную волновую функцию основного состояния  $H_2$ , найденную Гайтлером и Лондоном

$$\Psi = N_+ [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (13.7)$$

В том, что эта функция описывает связанное состояние, можно убедиться, рассчитав его энергию при помощи соотношения (5.14) и сопоставив ее с энергией двух атомов водорода. Так как гамильтониан не зависит от спинов электронов, можно игнорировать спинную часть волновой функции при расчете интеграла от гамильтониана. Подстановка (13.2) в (5.14) дает

$$\begin{aligned} E_{\pm} = N_{\pm}^2 \int & [\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_b(1)\phi_a(2)] \times \\ & \times \mathcal{H} [\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_b(1)\phi_a(2)] dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (13.8)$$

Перемножая члены в подынтегральном выражении (13.8), получим четыре отдельных интеграла, один из которых равен

$$\int \phi_a(1) \phi_b(2) \mathcal{H} \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2. \quad (13.9)$$

Видно, что в этом интеграле функции по обе стороны гамильтониана одни и те же, и, следовательно, он описывает энергию системы, в которой электрон 1 находится на одном атоме и имеет плотность  $\phi_a^2(1)$ , электрон 2 находится на другом атоме и имеет плотность  $\phi_b^2(2)$ . Соответствующая энергия есть просто энергия двух изолированных атомов водорода плюс электростатическое (кулоновское) взаимодействие между ними.

Для расчета интеграла (13.9) удобно разбить полный гамильтониан на три части

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + \mathcal{H}', \quad (13.10)$$

где

$$\mathcal{H}_A(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}, \quad (13.11)$$

$$\mathcal{H}_B(2) = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}}, \quad (13.12)$$

$$\mathcal{H}' = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}; \quad (13.13)$$

$\mathcal{H}_A(1)$  представляет собой гамильтониан изолированного атома водорода, причем электрон 1 связан с ядром  $a$ ;  $r_{a1}$  — расстояние электрона 1 от этого ядра. Аналогично  $\mathcal{H}_B(2)$  представляет собой гамильтониан второго атома водорода; электрон 2 связан с ядром  $b$ . Все остальные члены потенциальной энергии в гамильтониане молекулы  $H_2$  объединены в  $\mathcal{H}'$ ; потенциалы взаимодействия электрона 1 с ядром  $b$ , электрона 2 с ядром  $a$ , электрона 1 с электроном 2 и ядра  $a$  с ядром  $b$  ( $R$  — межъядерное расстояние).

Если теперь учесть, что  $\phi_a(1)$  — решение уравнения Шрёдингера для атома  $A$ , т. е.

$$\mathcal{H}_A(1) \phi_a(1) = \varepsilon_H \phi_a(1) \quad (13.14)$$

и

$$\mathcal{H}_B(2) \phi_b(2) = \varepsilon_H \phi_b(2), \quad (13.15)$$

где  $\varepsilon_H$  — энергия  $1s$ -орбитали атома водорода, то интеграл (13.9) можно записать в виде

$$\begin{aligned} & \int \phi_a(1) \phi_b(2) [\mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + \mathcal{H}'] \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2 = \\ & = \int \phi_a(1) \phi_b(2) [2\varepsilon_H + \mathcal{H}'] \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2. \end{aligned} \quad (13.16)$$

Для нормированных волновых функций это равно

$$2e_H + Q, \quad (13.17)$$

где

$$Q = \int \phi_a(1) \phi_b(2) \mathcal{H}' \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2 \quad (13.18)$$

называют *кулоновским интегралом*.

Если, пользуясь (13.13), выписать явный вид  $Q$  и проинтегрировать по координатам, от которых не зависят операторы, то получим

$$Q = - \int \phi_a(1) \frac{1}{r_{b1}} \phi_a(1) dv_1 - \int \phi_b(2) \frac{1}{r_{a2}} \phi_b(2) dv_2 + \\ + \int \phi_a(1) \phi_b(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_a(1) \phi_b(2) dv_1 dv_2 + 1/R. \quad (13.19)$$

Первый член в (13.19) дает притяжение электрона на орбитали  $\phi_a$  к ядру атома В. Второй — притяжение электрона на орбитали  $\phi_b$  к ядру атома А. Третий член есть отталкивание между электроном 1 с плотностью  $\phi_a^2(1)$  и электрона 2 с плотностью  $\phi_b^2(2)$  и последний член соответствует отталкиванию между ядрами. Ясно, что  $Q$  представляет собой полную энергию кулоновского взаимодействия между двумя атомами.

Так как атом водорода — нейтральная сферически-симметричная система, электростатическое взаимодействие между двумя атомами отсутствует до тех пор, пока их электронные плотности  $\phi_a(1)$  и  $\phi_b(2)$  не станут заметным образом перекрываться. Когда это происходит, электростатическая энергия соответствует притяжению (отрицательна), однако если атомы сблизить на меньшее расстояние, доминирующим станет отталкивание между ядрами и электростатический член будет отталкивательным. На рис. 13.1 показано, как изменяется  $Q$  с изменением межъядерного расстояния.

Другой интеграл, входящий в (13.8), совпадает с (13.9), за исключением перестановки индексов (1) и (2) по обе стороны гамильтониана. В силу симметрии  $\mathcal{H}$  по отношению к координатам двух электронов этот интеграл должен иметь то же значение, что и (13.9). Однако выражение (13.8) содержит еще два других интеграла, существенно отличающихся от (13.9). После проведения преобразований, аналогичных тем, которые привели к (13.17), найдем, что в (13.8) входят интеграл

$$A \equiv \int \phi_a(1) \phi_b(2) \mathcal{H}' \phi_b(1) \phi_a(2) dv_1 dv_2 \quad (13.20)$$

и эквивалентный интеграл, получающийся из (13.20) перестановкой переменных (1) и (2).

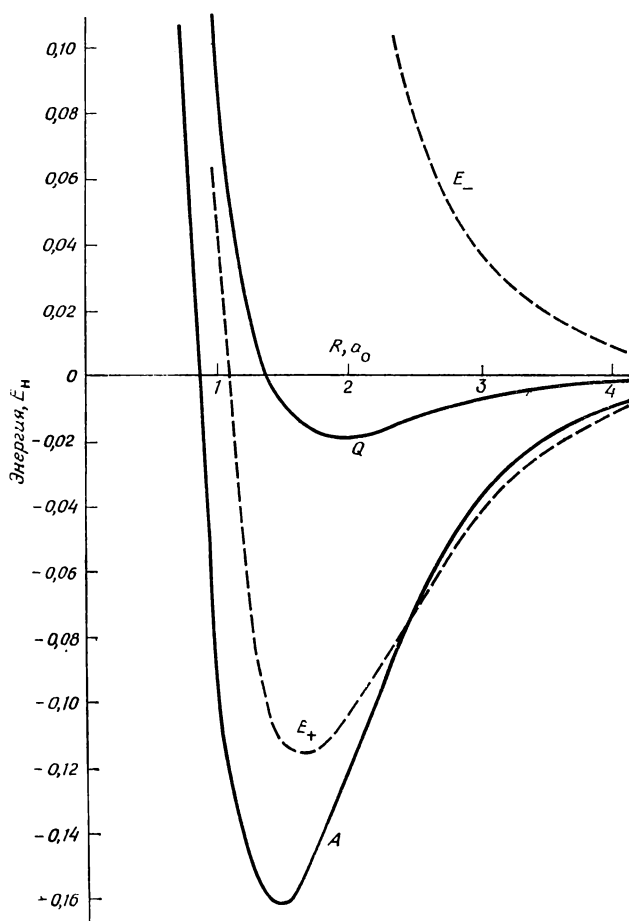


Рис. 13.1. Энергетические вклады по теории Гайтлера — Лондона.  
Обозначения  $A$ ,  $Q$ ,  $E_+$  и  $E_-$  объяснены в тексте.

Интеграл  $A$  называют *обменным интегралом*, так как функция справа от гамильтониана получается путем «обмена» электронами между орбиталями, находящимися слева от гамильтониана. Величина  $A$  представляет собой электростатическую энергию системы двух ядер и двух электронов, каждый из которых имеет плотность вероятности  $\phi_a\phi_b$ . Это входящая в (13.4) плотность перекрывания, которая должна обращаться в нуль при бесконечном удалении двух атомов, следовательно, в этом пределе  $A$  стремится к нулю. На рис. 13.1 показано, как меняется интеграл  $A$  с изменением межъядерного расстояния. Его за-

зависимость от  $R$  примерно такая же, как и зависимость  $S_{ab}^2$  (ср. с рис. 6.2), так как в подынтегральное выражение (13.20) входят две обменные плотности. Как функция  $R$  интеграл  $A$  изменяется быстрее, чем  $Q$ . Наиболее важно, что  $A$  дает *отрицательный вклад* в энергию.

Подставив (13.18) и (13.20) в (13.8), получим для энергий двух состояний

$$E_{\pm} = 2e_H + 2N_{\pm}^2 (Q \pm A), \quad (13.21)$$

где множитель 2 обусловлен тем, что имеются два эквивалентных кулоновских и обменных интеграла. Так как величина  $A$  отрицательна, то  $E_+$  соответствует состоянию с более низкой энергией, как это показано на рис. 13.1. Налагая условие нормировки, т. е. требуя, чтобы интеграл в (13.4) был равен единице, можно показать, что нормировочные постоянные имеют значения

$$N_{\pm} = (2 \pm 2S_{ab}^2)^{-1/2}. \quad (13.22)$$

Несмотря на то что выражение  $E_+$  далеко не точно представляет потенциальную кривую основного состояния  $H_2$ , тем не менее оно *точнее*, чем соответствующая кривая, полученная методом молекулярных орбиталей, и, что более важно, оно дает правильный предел диссоциации. В предыдущих главах не было указано, что метод молекулярных орбиталей в этом отношении оказывается несостоятельным. Чтобы показать это, необходимо еще раз рассмотреть волновую функцию  $H_2$  в методе молекулярных орбиталей.

В волновой функции  $H_2$ , найденной этим методом, два электрона с противоположными спинами находятся на связывающей молекулярной орбитали [см. соотношение (6.18)]

$$\psi_g = (\phi_a + \phi_b). \quad (13.23)$$

Описывающая этот случай антисимметричная волновая функция имеет вид [ср. с уравнением (8.6)]

$$\begin{aligned} \Psi &= N [\psi_g(1) \alpha(1) \psi_g(2) \beta(2) - \psi_g(1) \beta(1) \psi_g(2) \alpha(2)] = \\ &= N \psi_g(1) \psi_g(2) [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)], \end{aligned} \quad (13.24)$$

где  $N$  — нормировочный множитель. Подставляя (13.23) в (13.24) и раскрывая произведение орбиталей, получим

$$\begin{aligned} \Psi &= N [\phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_b(1) \phi_a(2) + \phi_a(1) \phi_a(2) + \phi_b(1) \phi_b(2)] \times \\ &\times [\alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2)]. \end{aligned} \quad (13.25)$$

Сравнение этой функции и функции Гайтлера — Лондона (13.7) показывает, что (13.25) содержит функцию (13.5), одна-

ко равный вклад в нее вносит и другая функция, пространственная часть которой имеет вид

$$[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]. \quad (13.26)$$

Это симметричная комбинация функций, где *оба* электрона находятся на одной и той же атомной орбитали, которую можно было бы представить ионной валентной структурой для молекулы водорода  $H-H^+$ .

Волновая функция метода молекулярных орбиталей (13.24) содержит поэтому равную смесь ковалентной гайтлер-лондоновской и ионной структур. На пределе диссоциации это, конечно, неправильно. Основное состояние  $H_2$  диссоциирует на атомы, а не на смесь атомов и ионов. При равновесной длине связи  $H_2$  нельзя априори указать, какая функция точнее: функция метода молекулярных орбиталей или Гайтлера — Лондона. Если принять, что один электрон находится на одном атоме (например, на орбитали  $\phi_a$ ), то можно задать вопрос, где будет находиться второй электрон? Из анализа функции Гайтлера — Лондона следует, что второй электрон находится на  $\phi_b$ , однако рассмотрение волновой функции метода молекулярных орбиталей показывает, что имеется равная вероятность нахождения второго электрона на  $\phi_a$  и  $\phi_b$ , поскольку волновая функция метода молекулярных орбиталей дает равный вклад ионного и ковалентного описания.

Можно применить вариационный принцип (разд. 6.3) для того, чтобы определить функцию, которая была бы точнее функции Гайтлера — Лондона и функции метода молекулярных орбиталей. Этого можно достигнуть, допустив свободное смешивание ковалентных и ионных вкладов в волновую функцию, т. е.

$$\Psi = \{[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)] + \lambda[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]\} \times \\ \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (13.27)$$

На рис. 13.2 показана энергия получающегося состояния; она сопоставлена с энергиями, отвечающими функции Гайтлера — Лондона и простой функции метода молекулярных орбиталей. При  $R = \infty$  функция Гайтлера — Лондона совпадает с точной ( $\lambda = 0$ ), а при равновесном расстоянии  $R = 2a_0$  оптимальное значение  $\lambda$  находится примерно посередине между предельными значениями, соответствующими методу Гайтлера — Лондона ( $\lambda = 0$ ) и методу молекулярных орбиталей ( $\lambda = 1$ ).

Успех изучения молекулы водорода Гайтлером и Лондоном можно было бы рассматривать как опровержение тех критических замечаний, которые были сделаны по поводу метода валентных схем в начале данной главы. Однодетерминантные волновые функции метода молекулярных орбиталей, такие, как

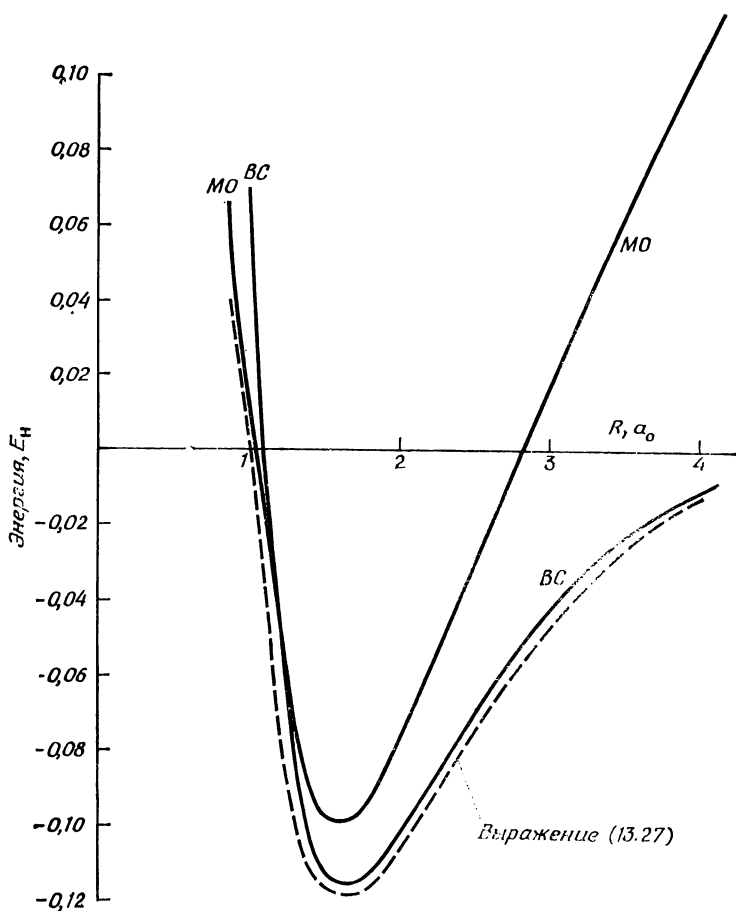


Рис. 13.2. Сравнение гайтлер-лондоновской (BC) энергии и энергии, рассчитанной простейшим методом молекулярных орбиталей (МО), с энергией волновой функции (13.27).

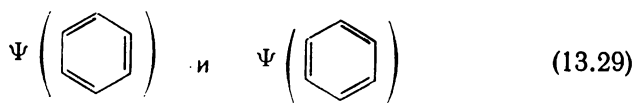
(8.9), часто дают неправильные пределы диссоциации для кривых потенциальной энергии. Это *всегда* так для гомоядерных связей, когда изолированные атомы имеют неполностью заполненные оболочки электронов (например,  $F_2 \rightarrow 2F$ ). Но положение можно исправить, взяв волновую функцию, состоящую из нескольких детерминантов; в методе молекулярных орбиталей такой прием называют *взаимодействием конфигураций*. Однако в методе валентных схем *все* представления ковалентной связи требуют более одного детерминанта. Так, функцию Гайтлера —

Лондона можно записать в виде двух детерминантов

$$\Psi = N \left\{ \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\beta(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\beta(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \right\}. \quad (13.28)$$

что подтверждается разложением этих детерминантов и сравнением результата с (13.7). Для  $n$  ковалентных связей волновая функция метода валентных схем состоит из  $2^n$  детерминантов, так как она строится в виде произведения  $n$  функций типа (13.7), по одной для каждой ковалентной связи, с последующей антисимметризацией. Именно по этой причине метод валентных схем быстро усложняется при увеличении числа ковалентных связей в молекуле. В методе же молекулярных орбиталей всегда имеется одна-единственная детерминантная функция, которая дает по крайней мере качественную картину молекулы в равновесной конфигурации.

Если принять ряд приближений при расчете гамильтониановских интегралов и интегралов перекрывания между волновыми функциями метода валентных схем, то можно сформулировать правила расчета этих интегралов, которые не требуют полного разложения волновой функции. Это составляет основу эмпирической теории валентных схем, развитой Полингом и др. в 30-х годах. В такой теории достаточно представить волновую функцию (так называемую *собственную функцию связи*) соответствующей структурой химических связей. Так, волновую функцию (13.7) можно представить как  $\Psi(\text{H—H})$ , а две структуры Кекуле — символическими волновыми функциями



Энергии таких структур можно описать так называемым приближением *полного спаривания*, которое для молекул с замкнутыми оболочками приводит к формуле

$$E = E_{\text{атомн}} + \sum_{\substack{\text{все} \\ ab}} Q_{ab} + \sum_{\substack{\text{спаренные} \\ ab}} A_{ab} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{неспаренные} \\ ab}} A_{ab} \quad (13.30)$$

$Q$  и  $A$  суть кулоновские и обменные интегралы, такие, как (13.18) и (13.20). Спаренные орбитали — это орбитали, указанные на валентной схеме линиями и связанные с образованием функции типа Гайтлера — Лондона. Неспаренные орбитали — это орбитали, не связанные в указанном выше смысле. Для молекулы типа бензола интегралы  $Q$  и  $A$  можно определить эмпи-



рически, тем же способом, что и хюккелевские параметры  $\alpha$  и  $\beta$  в методе молекулярных орбиталей (см. гл. 9).

Правила расчета гамильтониановских интегралов между разными структурами труднее, и ввиду отсутствия в настоящее время интереса к исследованиям в этой области их, по-видимому, не стоит приводить в данной книге. Отошлем читателя за подробностями к работе Полинга [1]. Вопрос о взаимодействии между структурами будет еще рассматриваться в последнем разделе данной главы. Ясно, что метод валентных схем, по крайней мере в простейшей эмпирической форме, при выборе соответствующих валентных структур в значительной мере опирается на химическую интуицию. В определенном смысле может показаться преимуществом, что химический опыт можно непосредственно учесть при квантовохимическом расчете. Однако это можно считать и недостатком метода, так как такой подход предполагает определенную степень знания ответа к задаче еще до проведения расчетов. Другими словами, результаты расчета по методу валентных схем будут неправильными, если химическая интуиция подсказала неправильный ответ. Но часто ценны как раз те расчеты, результаты которых опровергают химическую интуицию.

В противоположность сказанному выше в методе молекулярных орбиталей не делается никаких предположений о способе спаривания орбиталей в молекуле: для заданной молекулярной геометрии он определяется из результатов расчета путем анализа порядков связей и заселенностей перекрывания (см. гл. 9).

Наиболее стабильные молекулы можно описать одной-единственной валентной структурой, и, следовательно, должен существовать способ отобразить ее одной-единственной волновой функцией метода валентных схем. Однако чтобы сделать это, необходимо ввести в теорию химической связи два новых понятия. Одно из них — это концепция *валентного состояния* атома и второе — *гибридизация* орбиталей. Гибридизация уже была рассмотрена в рамках метода молекулярных орбиталей, однако она будет рассмотрена также и в методе валентных схем, так как именно здесь она и была впервые введена.

### 13.2. Валентные состояния и гибридизация

Эти понятия очень хорошо можно проиллюстрировать на примере химической связи в соединениях углерода, но в равной мере подошел бы любой другой атом, за исключением водорода и щелочного металла. Наинизшая по энергии конфигурация атома углерода  $1s^2 2s^2 2p^2$ . В ней неспаренными могут быть лишь два спина  $2p$ -электронов. Исходя из этой конфигурации и метода валентных схем, следует ожидать, что углерод двухвалентен и

угол между связями близок к  $90^\circ$ . Это было бы следствием связывания  $2p$ -электронов, например одного на  $2p_x$ - и второго на  $2p_y$ -орбиталях с неспаренными электронами атомов, участвующих в химической связи. Углерод редко проявляет связь такого типа. Одним из примеров двухвалентного углерода является соединение  $\text{CF}_2$  (угол между связями  $105^\circ$ ), которое обладает достаточным временем жизни для исследования его микроволнового спектра.

Углерод в своих соединениях почти исключительно четырехвалентен, а в методе валентных схем четыре ковалентные связи могут быть образованы лишь в том случае, если сначала распарить спины двух электронов на  $2s$ -орбиталях. С минимальной затратой энергии это можно сделать путем промотирования электрона с  $2s$ -подоболочки на  $2p$ -подоболочку, что даст электронную конфигурацию  $1s^2s^2p^3$ . Теперь все электроны на  $2p$ -орбиталях и электрон на  $2s$ -орбиталях могут иметь неспаренные спины.

Чтобы промотировать электрон с  $2s$ -орбитали на  $2p$ -орбиталь, необходимо значительное количество энергии. Из атомной спектроскопии известно, что оно составляет по крайней мере  $400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Однако эта энергия может быть скомпенсирована тем, что атом приобретает способность к образованию еще двух связей. Например, энергия  $\text{C-H}$  связи сама составляет  $\sim 400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , так что имеется вполне достаточное количество энергии для компенсации энергии промотирования электрона.

В гл. 11 было показано, что наименьшая по энергии конфигурация атома углерода приводит к спектроскопическим термам  $^3P$ ,  $^1D$  и  $^1S$ . Возбужденная конфигурация  $1s^22s2p^3$  также приведет к ряду термов ( $^5S$ ,  $^3S$ ,  $^3P$ ,  $^1P$ ,  $^3D$ ,  $^1D$ ), из которых наименьшей энергией будет обладать терм  $^5S$ . Однако химическую связь в соединениях углерода нельзя описать одной схемой валентных связей, основанной на терме  $^5S$ , поскольку это означало бы, что имеются три связи одного типа (образованные  $2p$ -орбиталями), а четвертая связь отличается от них (и образована  $2s$ -орбиталью). Из химических и спектроскопических данных известно, что все четыре связи в молекуле  $\text{CH}_4$  идентичны. Отсюда заключаем, что состояние атома углерода в  $\text{CH}_4$  не соответствует определенному спектроскопическому состоянию (терму), а должно быть смесью спектроскопических состояний. Более того, эта смесь не обязательно ограничена состояниями одной конфигурации. Такое состояние называется *валентным состоянием*.

Валентное состояние не есть спектроскопическое состояние и, поэтому, непосредственно не наблюдаемо. Оно представляет собой понятие, введенное для описания природы атома в том состоянии, когда он связан в молекуле, причем эта связь представлена волновой функцией метода валентных схем. Было по-

казано [2], что для атома углерода волновая функция валентного состояния имеет вид

$$\frac{1}{8} [2 \sqrt{5} (sp^3: {}^5S) + 3 \sqrt{2} (sp^3: {}^3D) - \sqrt{2} (sp^3: {}^1D) + 3 (p^4: {}^3P) - \sqrt{3} (p^4: {}^1D) + \sqrt{3} (s^2p^2: {}^1D) - 3 (s^2p^2: {}^3P)], \quad (13.31)$$

а ее энергия, которую можно извлечь из данных для составляющих ее спектроскопических состояний, примерно на 670 кДж·моль<sup>-1</sup> выше энергии основного состояния атома углерода.

Изложение способа нахождения волновой функции валентного состояния, например (13.31), выходит за рамки данной книги, отметим, однако, что для этого следует, в частности, конкретизировать тип орбитали атома, взятой для образования двухэлектронных связей, что и приводит к концепции гибридизации.

Чтобы структура валентных связей для CH<sub>4</sub> соответствовала четырем эквивалентным СН-связям, четыре электронные орбитали, служащие для образования связей парами электронов, должны быть эквивалентны. Можно образовать комбинации 2s-орбитали и трех 2p-орбиталей, удовлетворяющие этому свойству. Такие комбинации называются *гибридными орбиталями*, в нашем конкретном случае — *sp<sup>3</sup>-гибридами*.

Волновые функции для sp<sup>3</sup>-гибридов были приведены в выражении (8.23). Этот конкретный набор функций соответствует выбору координатных осей, показанному на рис. 8.2. Общий вид волновой функции для sp<sup>3</sup>-гибрида, согласно формуле (8.28), следующий:

$$\psi = (2s + \sqrt{3} \cdot 2p)/2, \quad (13.32)$$

где 2p — любая нормированная комбинация трех 2p-орбиталей. Волновые функции для других важных гибридных комбинаций s- и p-орбиталей приведены в (8.26) и (8.27).

Видно, что концепция гибридизации необходима в методе валентных схем в том случае, если требуется представить молекулу одной структурой валентных связей. Так, волновую функцию CH<sub>4</sub> можно описать как

$$\widehat{\psi_1 h_1} \widehat{\psi_2 h_2} \widehat{\psi_3 h_3} \widehat{\psi_4 h_4} \quad (13.33)$$

где  $\psi_1 \dots \psi_4$  — четыре sp<sup>3</sup>-гибрида, задаваемые формулами (8.23),  $h_1 \dots h_4$  — четыре 1s-орбитали атомов водорода, а дуги указывают на спаривание электронов на этих орбиталях. Про такую функцию говорят, что в ней имеется спаривание орбитали  $\psi_1$  с орбиталью  $h_1$ ,  $\psi_2$  с  $h_2$  и т. д., причем каждое спаривание

описывается функцией Гайтлера — Лондона типа (13.28), а полная волновая функция получается антисимметризацией указанного выражения. Без учета гибридизации можно построить функции типа

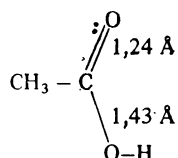
$$;2sh_1 \widehat{2p_x} h_2 \widehat{2p_y} h_3 \widehat{2p_z} h_4 \quad (13.34)$$

однако потребовалось бы скомбинировать много таких схем спаривания в полной волновой функции ( $2sh_2$  и т. д.), чтобы четыре связи были эквивалентны.

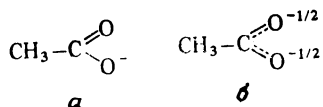
Возможно, в этом месте стоит напомнить читателю, что гибридизация не имеет большого значения в методе молекулярных орбиталей. Как было показано в разд. 8.3, схему гибридизации можно получить из анализа волновых функций молекулярных орбиталей, однако использование гибридных орбиталей в качестве базиса ЛКАО для молекулярных орбиталей дает мало выигрыша по сравнению с самими атомными орбиталями, если только не имеется в виду провести грубые приближения в секулярном уравнении путем пренебрежения многими недиагональными гамильтониановскими интегралами.

### 13.3. Теория резонанса и канонические структуры

Имеется много молекул и ионов, которые нельзя описать одной валентной структурой, указывающей простые и кратные связи. Так, если в уксусной кислоте две связи углерод — кислород имеют разные длины и это можно понять на основе одной валентной структуры

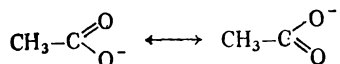


то в ионе уксусной кислоты две связи углерод — кислород имеют равную длину, и отрицательный заряд поделен поровну между двумя атомами кислорода. Ясно, что «классическая» структура *a* не дает правильной картины, и необходимо либо принять «неклассическую» структуру *b*, либо развить какую-нибудь альтернативную символику



Ранее уже было показано, что уточненную волновую функцию метода валентных схем можно получить, комбинируя волновые функции разных валентных структур, как это сделано в (13.27). Это смешивание структур называют *резонансом*. Термин берет свое начало в математическом формализме, аналогичном описанию классических систем, находящихся в резонансе (например, связанных маятников). Полинг и Уэланд развили наглядную теорию, назвав ее *теорией резонанса*, нашедшую широкое применение для описания свойств молекул и их реакций, особенно в области органической химии. В настоящее время теория резонанса уступает место новой символике, символике качественной теории молекулярных орбиталей. Однако пройдет еще много лет, если вообще когда-либо это случится, прежде чем теория резонанса полностью исчезнет из литературы. Поэтому дадим здесь ее краткое описание.

В теории резонанса считается, что ацетат-ион есть резонансный гибрид двух классических или *канонических структур*. Каноническая структура представляет собой валентную структуру, удовлетворяющую законам классической теории валентности. Резонанс структур изображается следующим образом:



Двусторонняя стрелка есть специальный символ, означающий, что ион нельзя корректно описать любой из двух структур, но только обеими одновременно. К сожалению, термин «резонанс» предполагает, что имеются осцилляции между двумя структурами. Необходимо подчеркнуть, что это не так. Мул — это гибрид, результат скрещивания лошади и осла. Это не лошадь в данный момент времени и осел — в другой, а нечто, чьи свойства всегда промежуточны между свойствами лошади и осла.

Наряду с символикой для описания молекул, которые нельзя адекватно представить одной классической структурой, в теории резонанса было введено понятие *энергии резонанса*. Если взять волновую функцию, представляющую собой линейную комбинацию более чем одной структуры, то, применяя вариационный принцип, получим состояние, энергия которого равна или ниже энергии самой низкой по энергии структуры, входящей в линейную комбинацию. Это *понижение энергии при смешивании структур называется энергией резонанса*.

Можно ввести набор правил, в случае выполнения которых возникает резонанс между двумя классическими структурами: 1) ядра должны иметь одно и то же положение во всех структурах, т. е. структуры отличаются только электронным распределением; 2) энергии рассматриваемых структур должны быть

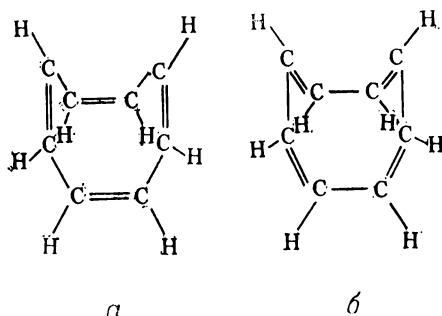
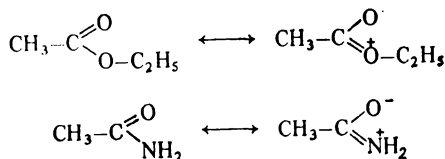


Рис. 13.3. Ковалентные структуры для циклооктатетраена.

близки; 3) число электронов со спаренными спинами должно быть одним и тем же для всех структур.

Необходимо соблюдать определенную осторожность по поводу правила п. 2, так как энергия структуры зависит от нескольких факторов. Так, энергия ковалентной связи зависит от перекрывания двух орбиталей, составляющих связь. Таким образом, хотя для циклотетраена формально можно написать две ковалентные структуры, как это показано на рис. 13.3, структура *a* вследствие более благоприятного перекрывания  $\pi$ -орбиталей имеет намного более низкую энергию, чем структура *b*.

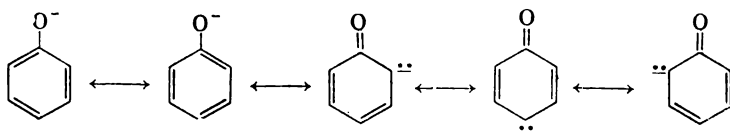
Можно сравнить структуру для ацетат-иона с возможными резонансными структурами для этилацетата и ацетамида



В этих гибридах вторая каноническая структура носит дипольный характер. В этилацетате ионная форма имеет очень высокую энергию и вносит небольшой вклад в резонансный гибрид. В ацетамиде дипольная структура, хотя также имеет высокую энергию, описывает перенос заряда от азота к более электроотрицательному кислороду и поэтому дает хотя и не очень большой, но существенный вклад в резонансный гибрид. В ацетат-ионе, рассмотренном ранее, две формы имеют одинаковую энергию и вносят одинаковый вклад в гибрид. В соответствии с этой картиной ацетамид проявляет полярные свойства, а этилацетат этими свойствами не обладает.

Вероятно, энергия резонанса — наиболее превратно понимаемая концепция теории. Теория резонанса предсказывает, что

резонансный гибрид имеет более низкую энергию, чем любая отдельно взятая каноническая структура. Но теория ничего не говорит об относительной стабильности одного соединения по сравнению с другим. Мнение, что она дает такое предсказание, является очень широко распространенной ошибкой. Кислотность фенола часто приписывают большому числу возможных канонических структур, которые можно изобразить для фенокси-иона



Хотя делокализация  $\pi$ -электронов по бензольному кольцу приведет к понижению электронной энергии, может оказаться, что размазывание отрицательного заряда (парвильно описываемое в гибриде) повлияет на энтропию ионизации и что именно это, а не изменение электронной энергии послужит определяющим фактором.

Важно понять, что число канонических структур ничего не говорит об абсолютной стабильности молекулы. Другими словами, простой подсчет структур не всегда дает достаточный рецепт для решения проблемы. В частности, могут быть важны знаки гамильтониановских интегралов. Это можно показать, рассмотрев случай трех эквивалентных структур.

Пусть волновые функции трех структур суть  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  и  $\Psi_3$ , а интегралы равны

$$\begin{aligned} \int \Psi_i \mathcal{H} \Psi_i dv &= B \quad (i = 1, 2, 3), \\ \int \Psi_i \mathcal{H} \Psi_j dv &= b \quad (i \neq j). \end{aligned} \quad (13.35)$$

Предположим, что волновые функции нормированы и ортогональны ( $S_{ij} = \delta_{ij}$ ). Секулярный детерминант, получаемый при применении к этой задаче вариационного принципа, имеет вид [см. уравнение (6.55)]

$$\begin{vmatrix} B - E & b & b \\ b & B - E & b \\ b & b & B - E \end{vmatrix} = 0, \quad (13.36)$$

и, разлагая его, получим

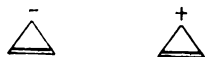
$$(B - E)^3 - 3b^2(B - E) + 2b^3 = 0. \quad (13.37)$$

Это уравнение имеет корни

$$E = B - b; \quad B - b; \quad B + 2b. \quad (13.38)$$

Если  $b$  отрицательно, то наиминшее состояние соответствует корню  $B + 2b$ , а энергия стабилизации равна  $2b$ . Если же  $b$  положительно, то наиминшее — двукратно вырожденное состояние с энергией  $B - b$ , а энергия стабилизации равна  $b$ .

Важность этого результата можно показать на примере ионов циклических полиенов. Как для  $C_3H_3^+$ , так и для  $C_3H_3^-$  можно записать по три эквивалентные резонансные структуры типа



(как  $C^-$ , так и  $C^+$  трехвалентны) и на основе простого подсчета структур можно было бы сделать вывод о равной резонансной стабилизации. Однако для катиона значение  $b$  отрицательно, а для аниона — положительно, так что катион имеет большую резонансную стабилизацию. Более того, ввиду теоремы Яна — Теллера (см. разд. 12.4) вырождение основного состояния аниона означало бы нестабильность по отношению к отклонениям от  $D_{3h}$ -геометрии.

Применение такого анализа к исследованию стабильности циклических ионов  $C_nH_n$  приводит к тем же предсказаниям, что и метод молекулярных орбиталей (разд. 14.7), согласно которым ионы с  $(4r + 2)\pi$ -электронами стабильны; простой подсчет структур здесь недостаточен, поскольку это означало бы стабильность также и ионов с  $4r$   $\pi$ -электронами, а это не так, по крайней мере для небольших колец.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pauling L., J. Chem. Phys., 1, 280 (1933).
2. Voge H. H., J. Chem. Phys., 4, 581 (1936); 16, 984 (1948).



## Глава 14

# Химическая связь и реакционная способность

### 14.1. Поверхности потенциальной энергии

Цель теорий валентности состоит в объяснении, почему атомы соединяются вместе тем особым способом, который приводит к образованию молекул. Эти теории были вначале развиты для объяснения расположения атомов в молекулах и прочности химических связей. Исследование реакций, в которых участвуют молекулы, поднимает гораздо более широкий круг вопросов, однако квантовая механика оказалась чрезвычайно полезной в качестве теоретической основы для описания результатов эмпирических исследований реакций и реакционной способности. Существуют два подхода к теории скоростей химических реакций, которые можно назвать микроскопическим и макроскопическим. В микроскопическом подходе пытаются рассчитать скорость отдельного молекулярного столкновения, когда исходные молекулы и продукты реакции находятся в определенных квантовых состояниях. Такие скорости можно в принципе определить в экспериментах на молекулярных пучках. Чтобы получить скорости для макроскопического образца, нужно усреднить микроскопические скорости по квантовым состояниям.

В макроскопическом подходе пытаются непосредственно получить скорость для макроскопического образца, применяя методы термодинамики и статистической механики. Для реакций сложных молекул осуществим лишь макроскопический метод, поскольку имеется так много отдельных квантовых состояний реагирующих молекул и продуктов и они так близки по энергии, что мало шансов исследовать их порознь теоретически или экспериментально. К этому типу относятся, конечно, все реакции в растворах. Существует один обобщающий принцип, связывающий микроскопический и макроскопический подходы. Это концепция поверхности потенциальной энергии, которая была обсуждена в разд. 5.1 в контексте приближения Борна — Оппенгеймера. В 1929 г. Лондон был первым, кто заметил связь этой концепции с химическими реакциями и постулировал, что большинство химических реакций адиабатические в том смысле, что они протекают на одной поверхности электронной потенциальной энергии. Другими словами, если проследить за электронной энергией и электронной волновой функцией молекулы или группы молекул в процессе реакции, то обнаружится, что эти вели-

чины плавно изменяются при переходе от исходных веществ к продуктам реакции. Имеются некоторые реакции (неадиабатические), в которых это не так, однако таких реакций немного.

Роль теории валентности в описании реакционной способности сводится к расчету тех областей поверхности потенциальной энергии, которые важны для понимания хода реакции. В микроскопическом подходе действительно рассчитывается детальная динамика атомов при их движении по этой поверхности, и, следовательно, необходимо знать все области поверхности, которые могут быть достигнуты в ходе реакции. В макроскопических теориях, важнейшая из которых называется *теорией переходного состояния*, нужно знать форму поверхности только в области равновесной конфигурации реагирующих молекул (это, во всяком случае, можно определить путем спектроскопического исследования реагирующих молекул) и в некоторых других критических областях поверхности, связанных с переходным состоянием.

На рис. 5.3 приведены контуры поверхности потенциальной энергии для одной из простейших химических реакций — обмена атомами в столкновении  $\text{H}$  и  $\text{H}_2$  (вслед за этой реакцией можно рассмотреть *орто-пара*-конверсию водорода или изотопный обмен). Известно, что эта реакция протекает легче всего (требует наименьшего вклада энергии), когда три атома коллинеарны. На рис. 5.3 показана поверхность потенциальной энергии для таких конфигураций.

Исходные молекулы и продукты связаны с долинами при больших значениях  $R_1$  или  $R_2$ , а переходное состояние есть седловая точка поверхности, помеченная на рисунке крестом. Эта точка соответствует максимуму на пути минимальной энергии, который ведет от исходных веществ к продуктам.

Теория переходного состояния основана на идее, что в переходном состоянии имеется квазимолекулярное образование, называемое *активированным комплексом* и находящееся в равновесии с реагентами. Исходя из этого предположения, можно, применяя статистическую механику, рассчитать вероятность того, что система пройдет через переходное состояние и произойдет реакция. Конечно, переходное состояние не есть равновесное положение молекулы, даже метастабильное, поскольку оно не соответствует истинному минимуму на поверхности потенциальной энергии. В седловой точке потенциал минимален по всем переменным, за исключением одной, которая и есть координата реакции, представляющая собой искривленную линию, проходящую по долине реакции через переходное состояние и заканчивающуюся в долине продуктов реакции. В этом направлении потенциальная поверхность в седловой точке имеет положительную кривизну.

Рассмотрим реакцию атома или радикала  $X$  с двухатомной молекулой  $YZ$ , в результате которой получается новая молекула  $XY$  и атом, или радикал,  $Z$ . Эксперимент показывает, что все бимолекулярные реакции этого типа протекают быстрее с увеличением температуры. Это влияние температуры находит свое выражение в эмпирическом законе Аррениуса. Скорость образования  $XY$  пропорциональна произведению концентраций

$$d[XY]/dt = k[X][YZ], \quad (14.1)$$

а константа скорости  $k$  дается уравнением Аррениуса

$$k = Ae^{-E/RT}, \quad (14.2)$$

где  $A$  и  $E$  — экспериментально определяемые постоянные,  $T$  — абсолютная температура и  $R$  — универсальная газовая постоянная. Важная особенность этого соотношения состоит в том, что  $E$  (измеряемое в атомных единицах массы) дает энергетический барьер, который должны преодолеть реагирующие вещества, чтобы произошла реакция. Реагирующие молекулы, сталкивающиеся с энергией, меньшей, чем энергетический барьер, не реагируют (по крайней мере согласно классической механике), а поскольку атомы представляют собой относительно тяжелые частицы (по сравнению с электронами), их квантовые свойства, проявляющиеся в так называемом туннельном эффекте, слабо выражены\*.

Лондон был первым, кто дал объяснение этого барьера в терминах квантовой механики. В описанной выше реакции атомы  $Y$  и  $Z$  первоначально связаны простой связью, т. е. двумя электронами с противоположно направленными спинами, в то время как атом  $X$  имеет неспаренный электрон. С приближением  $X$  к  $Y-Z$  взаимодействие между этими тремя электронами вызывает уменьшение силы связи  $Y-Z$ , так что  $Y$  и  $Z$  стремятся разойтись. Следовательно, приближение  $X$  к  $Y-Z$  сопровождается увеличением потенциальной энергии системы, которое лишь отчасти компенсируется образованием связи  $X-Y$ . В конце концов, достигается точка, где доминирующим становится притяжение  $X-Y$ , а  $Z$  покидает систему, что сопровождается уменьшением полной потенциальной энергии системы. Можно продемонстрировать это графически откладывая полную потенциальную энергию системы в ходе протекания реакции, как это показано на рис. 14.1.

---

\* Туннельный эффект в квантовой механике связан с тем фактом, что волновая функция не обязательно равна нулю в точке, где полная энергия меньше потенциальной. Другими словами, имеется ненулевая (хотя обычно небольшая) вероятность нахождения частицы «внутри» потенциального барьера.

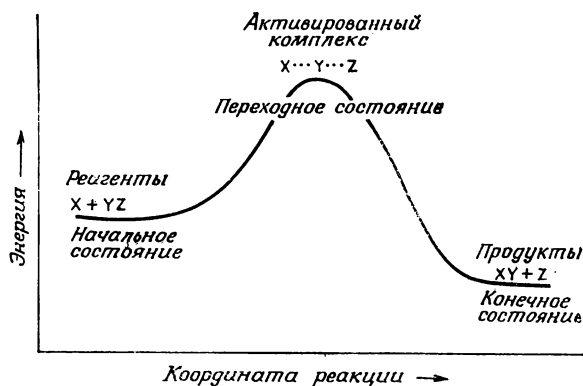
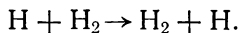


Рис. 14.1. Зависимость энергии от координаты реакции для реакции  $X + YZ \rightarrow XY + Z$ .

Экспериментальный энергетический барьер, называемый *энергией активации*, представляет собой разность потенциальных энергий начального и переходного состояний. Однако ни способ приближения атома  $X$  к молекуле  $YZ$ , ни путь атома  $Z$ , когда он покидает вновь образовавшуюся молекулу  $XY$ , не были конкретизированы. Атом  $X$  может приближаться под прямыми углами к связи  $Y-Z$  в направлении ее центра или в направлении атома  $Y$  или он может приближаться к  $Y$  вдоль оси связи  $Y-Z$ . Теоретически можно рассчитать в рамках приближения Борна—Оппенгеймера энергию трехэлектронной системы для любых относительных положений  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , предполагая, что ядра неподвижны. Если это сделать для любых возможных расположений  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , то получим поверхность потенциальной энергии, имеющую области низкой потенциальной энергии, когда  $X$  находится на большом расстоянии, а  $Y-Z$  имеет нормальную длину связи, а также тогда, когда  $Z$  находится на большом расстоянии, а  $X-Y$  имеет нормальную длину связи. Между этими областями низкой потенциальной энергии будет существовать барьер, когда  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  находятся на близких расстояниях друг от друга. Наинизшая точка на барьере между областью, описывающей  $X$  и  $YZ$ , и областью  $XY$  и  $Z$  есть переходное состояние, а конфигурация трех ядер в этой точке представляет собой активированный комплекс.

Было предпринято много попыток рассчитать полную поверхность потенциальной энергии для уже упомянутой простейшей реакции



Наиболее точные расчеты для энергии активации дают значение  $41 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  в сравнении с экспериментальным значением

38 кДж·моль<sup>-1</sup>. Большинство трехатомных реакций этого типа имеют коллинеарное переходное состояние, т. е. наименьшей энергии соответствует приближение атома X в системе X + YZ вдоль молекулярной оси Y—Z, причем атом Z покидает систему вдоль той же линии. Результаты для такого коллинеарного процесса легче всего рассчитать, так как его можно рассматривать как двумерную задачу. Однако при рассмотрении несколько более сложной системы, например для присоединения атома водорода к этилену, определение полной поверхности потенциальной энергии становится гораздо более трудным. Атом водорода не только может приближаться сверху или в плоскости молекулы этилена, но с его приближением может исказиться плоская структура молекулы этилена, и если атаке подвергается один атом углерода, то возникнут искажения длин связей и валентных углов вокруг другого атома углерода. Другими словами, для каждого положения приближающегося атома водорода относительно атакующего им атома углерода необходимо оптимизировать положение всех других атомов системы, т. е. изменять положение всех других атомов до тех пор, пока не будет получен минимум энергии для данной длины связи углерод—водород. Расчеты такого рода можно выполнить при помощи полуэмпирических или неэмпирических методов. В любом случае они требуют очень много машинного времени, и до сих пор их удалось осуществить лишь в простейших случаях.

Даже если можно построить полную энергетическую поверхность, это еще далеко не означает, что можно рассчитать абсолютную скорость химической реакции. Как было показано ранее, в реакциях принимают участие в общем случае вещества с широким спектром энергий теплового возбуждения. Поэтому необходимо применить методы статистической механики для расчета соответствующих статистических сумм веществ, принимающих участие в реакции, и активированного комплекса, рассматривая последний как обычную молекулу, за исключением вопроса о колебательной частоте вдоль координаты реакции. Таким образом, в теории переходного состояния вначале рассчитывают полную поверхность потенциальной энергии и на основании этого определяют форму активированного комплекса. Затем используют полученные длины связей, валентные углы и силовые постоянные для расчета соответствующих статистических сумм. Полагают, что реагирующие вещества находятся в равновесии с активированным комплексом, который с фиксированной скоростью распадается на продукты реакции.

Если расчет абсолютных скоростей реакций, протекающих в газовой фазе, представляет трудности, то расчет абсолютных скоростей реакций в растворе в настоящее время практически невозможен. Здесь возникает не только проблема диффузии реа-

гирующих веществ в растворе, но и та трудность, что каждое вещество, включая активированный комплекс, будет в большей или меньшей степени взаимодействовать с молекулами растворителя. Модели процесса растворения в смешанных растворителях в настоящее время слишком грубы для проведения на их основе каких-либо имеющих реальный смысл расчетов. К тому же следует помнить, что для реакций при комнатной температуре ( $RT \sim 2,5$  кДж·моль<sup>-1</sup>) неточность в энергии активации всего только 5 кДж·моль<sup>-1</sup> дает погрешность в скорости реакции, соответствующую умножению на множитель 7. Так как химикам часто нужны значения скоростей с точностью до множителя 2 или точнее, можно понять всю трудность задачи попытаться заменить экспериментальное изучение кинетики реакций расчетами на ЭВМ.

Несмотря на то что квантовая механика не может быть пока применена для определения абсолютных скоростей любых реакций, за исключением простейших, она может оказаться ценной в построении полуколичественной схемы, в рамках которой производилась бы корреляция экспериментальных результатов. В этом отношении оказались полезны даже простые процедуры, типа теории Хюккеля. Существуют три возможных подхода. Первый состоит в анализе свойств основного состояния одного из реагирующих веществ, таких, как зарядовая плотность, и попытке скоррелировать их с реакционной способностью. Второй подход имеет целью рассчитать потерю электронной энергии, связанную с образованием активированного комплекса. Третий представляет собой комбинацию первых двух подходов и основан на исследовании взаимодействия между наивысшей заполненной молекулярной орбиталью одной молекулы и наинизшей незаполненной молекулярной орбиталью другой молекулы (см. разд. 9.5). Эти подходы, называемые соответственно *теорией изолированной молекулы*, *теорией локализации* и *теорией граничных орбиталей*, будут коротко рассмотрены в следующих трех разделах.

#### 14.2. Теория скоростей реакций изолированной молекулы

В рассмотрении, основанном на изолированной молекуле, анализируют орбитали молекулы, реакционную способность которой необходимо исследовать, и пытаются связать определенную, рассчитываемую на основе этих орбиталей, величину с реакционной способностью. В 50-х годах было предложено большое число параметров, таких, как свободная валентность, самополяризуемость и т. д., однако опыт показал, что большинство их имеет только ограниченную ценность и, по-видимому, един-

ственный параметр, широко применяемый в настоящее время, — это плотность заряда. Следующий пример послужит иллюстрацией рассматриваемого подхода.

Связывание ароматических солей диазония с фенолами часто включает атаку катионом диазония ( $\text{RN}_2^+$ ) фенокси-аниона. В качестве модели фенокси-аниона можно взять анион бензила

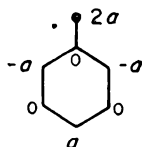


Рис. 14.2. Коэффициенты несвязывающей орбитали для радикала бензила.

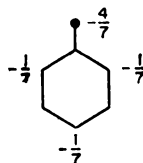


Рис. 14.3. Зарядовые плотности в анионе бензила.

(т. е. заменить атом О изоэлектронной ему группой  $\text{CH}_2$ ). Бензил представляет собой нечетный альтернантный радикал, и применяя процедуру, описанную в разд. 9.4, легко можно определить коэффициенты Хюккеля. Согласно соотношению (9.61), сумма коэффициентов вокруг любого атома равна нулю, а меньший (не помеченный звездочками) набор имеет нулевые коэффициенты. Если принять коэффициент для несвязывающей орбитали на атоме углерода в *пара*-положении равным  $a$ , то значения коэффициентов для несвязывающих орбиталей на каждом атоме углерода будут иметь значения, приведенные на рис. 14.2.

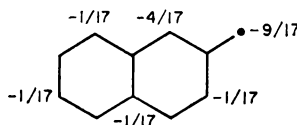
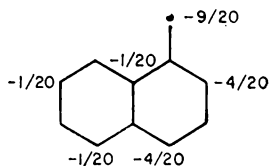


Рис. 14.4. Зарядовые плотности в анионах 1- и 2-нафтолов.

Из условия нормировки  $7a^2 = 1$ , откуда  $a = 1/\sqrt{7}$ . Так как  $\pi$ -электронная плотность равна единице для всех атомов нейтрального альтернантного соединения, распределение отрицательного заряда в анионе бензила совпадает с плотностью дополнительного электрона, занимающего несвязывающую орбиталь. Распределение заряда показано на рис. 14.3.

Аналогичные расчеты для  $\text{CH}_2$ -замещенных нафталинов, взятых в качестве моделей распределения заряда в анионах 1-нафтола и 2-нафтола, дают результаты, приведенные на рис. 14.4.

Обычный красный краситель, образующийся при связывании бензолдиазонийхлорида с 2-нафтолом, получается в результате

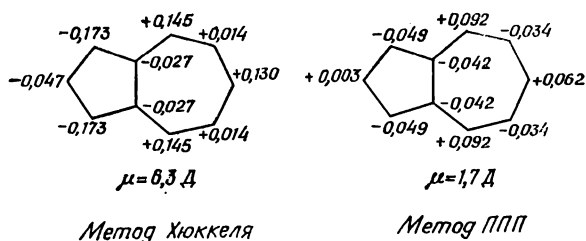


Рис. 14.5. Результирующие заряды на атомах и дипольный момент азулена, рассчитанные по методам Хюккеля и ППП.

атаки катиона диазония в положение 1. В случае 1-нафтола образуется смесь красителей, получающихся при атаке как в положение 2, так и в положение 4. Кроме того, для производных 2-нафтола атака вообще не происходит, если положение 1 блокировано (например, как в 1-метил-2-нафтоле).

Альтернантные ароматические углеводороды неполярны и не образуют соединений с солями диазония. Однако азулен, неальтернантное ароматическое соединение, полярен и образует соединение с катионом бензолдиазония. Применяя метод Хюккеля, можно рассчитать плотность заряда для всех положений в азулене (рис. 14.5), и, действительно, оказывается, что положение 1, несущее наибольший отрицательный заряд, и есть то место, по которому происходит образование связи. Однако выше уже было показано, что дипольный момент азулена, рассчитанный на основе хюккелевского распределения заряда, слишком велик (см. табл. 9.2) вследствие игнорирования в таких расчетах электронного отталкивания.

Было разработано несколько методов, которые в определенной степени учитывают истинное электронное отталкивание. Первым из них был метод Уэланда и Манна, которые предположили, что кулоновский интеграл теории Хюккеля  $\alpha$  должен быть связан следующим выражением с  $\pi$ -электронной плотностью  $q$  на атоме:

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r) \omega \beta. \quad (14.3)$$

Если  $q_r = 1$ , кулоновский интеграл имеет значение  $\alpha_0$ , соответствующее нейтральному атому.  $\omega$  представляет собой безразмерный параметр, причем в целом наилучшие результаты дает, по-видимому, значение 1,4. Резонансный интеграл  $\beta$  для связи С—С обеспечивает для  $\alpha_r$  необходимую размерность энергии. Если  $q_r > 1$ , то  $\alpha_r$  больше  $\alpha_0$ , так как  $\beta$  — отрицательная величина. Это находится в соответствии с тем принципом, что избыток электронов на атоме уменьшает его способность притягивать электроны.



Применение выражения (14.3) для расчета молекулярных орбиталей требует итерационной процедуры. Сначала необходимо предположить определенное значение  $q_r$  и рассчитать уточненное значение  $\alpha_r$ . Цикл повторяется до получения постоянного результата. Метод Уэланда — Манна поэтому принадлежит к расчетам типа самосогласованного поля (см. разд. 3.4).

В 1953 г. Паризером и независимо Парром и Поплом был введен гораздо более тщательно разработанный метод рассмотрения  $\pi$ -электронов на основе ССП-подхода, часто называемый *методом ППП*\*. Он обобщает метод Уэланда — Манна, во-первых, в том отношении, что кулоновские интегралы  $\alpha_r$  модифицируются с учетом электронной плотности на всех атомах, а не только плотности на атоме  $r$  [как в уравнении (14.2)]. Во-вторых, в нем модифицируются резонансные интегралы для электронного отталкивания;  $\beta_{rs}$  исправляется на множитель, пропорциональный произведению порядка связи [уравнение (9.49)]  $p_{rs}$  и энергии отталкивания между электронами на атомах  $r$  и  $s$ . Изложение деталей метода ППП излишне для данной книги (см., например, [1]), но по-видимому, интересно рассмотреть типичный результат. На рис. 14.5 приведены заряды на атомах ( $1 - q_r$ ), даваемые методами Хюккеля и ППП для типичного неальтернантного углеводорода — азулена. Благодаря тому что атомы, несущие отрицательный результирующий заряд, меньше притягивают электроны, чем атомы, несущие положительный результирующий заряд, СПП-процедура в сильной степени уменьшает полярность молекулы. Таким образом, здесь заложена тенденция к выравниванию зарядов.

### 14.3. Энергия локализации

Если известна геометрия реагирующих молекул и переходного состояния, то можно непосредственно рассчитать энергию активации при помощи метода молекулярных орбиталей. Для этого просто рассчитывают полную энергию активированного комплекса и полную энергию вступающих в реакцию молекул; разность между ними и есть интересующая нас величина. Чтобы все это имело отношение к экспериментальной ситуации, необходимо предположить, что метод молекулярных орбиталей (который, как следует подчеркнуть, не дает точного решения уравнения Шрёдингера) вносит одну и ту же погрешность для реагирующих молекул и продуктов реакции. Следует также принять во внимание любые усложнения, вносимые окружающей средой, как, например, влияние растворителя.

\* По первым буквам фамилий трех ученых. — *Прим. перев.*

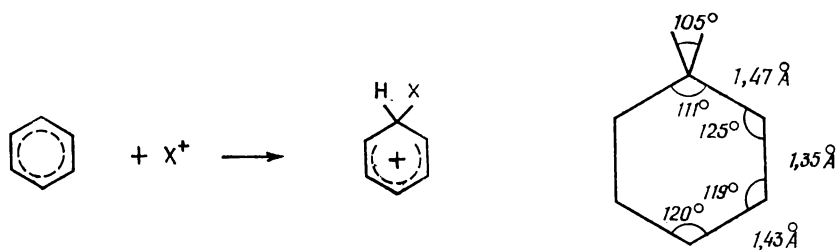


Рис. 14.6. Образование промежуточного продукта Уэланда и его структура согласно неэмпирическим расчетам для случая, когда  $X = H$ .

Наиболее трудный аспект таких расчетов — определение геометрии переходного состояния. Ее нельзя определить из спектроскопических или дифракционных измерений, так как активированный комплекс не существует в течение конечного времени. Поэтому необходимо определить его геометрию путем расчета энергий разных конфигураций в той области поверхности потенциальной энергии, где предполагается наличие переходного состояния, и нахождения точки, где энергия минимальна по всем направлениям, за исключением одного, для которого она имеет максимум. Это направление и будет направлением координаты реакции.

Если требуется определить относительную реакционную способность семейства подобных молекул в сходных экспериментальных условиях, то, возможно, окажется справедливым предположить для них общую структуру активированного комплекса. Как будет видно далее, это предположение обычно связано с использованием упрощенных методов расчета энергии активации. Приняв, что предэкспоненциальные множители постоянны

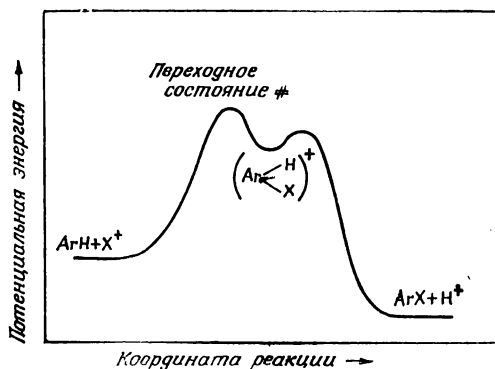


Рис. 14.7. График потенциальной энергии для электрофильного замещения.

для данной серии реакций, с учетом формулы (14.2) можно записать

$$E - E_0 = RT \log \frac{k}{k_0} = \Delta E^\ddagger, \quad (14.4)$$

где  $E_0$  и  $k_0$  — соответствующие значения для одного из членов серии, выбранного в качестве стандарта; все остальные члены серии измеряются относительно него. Поэтому  $\Delta E^\ddagger$  есть разность энергий активации для данной и стандартной реакций, которую можно надеяться рассчитать и скоррелировать с логарифмом отношения констант скоростей реакций.

В органической химии многие реакции протекают через образование высокоэнергетических промежуточных соединений, претерпевающих дальнейшие реакции с образованием продуктов. Особенно важным примером служат реакции ароматических соединений с присоединением и последующим отрывом групп, результатом которых является замещение атома водорода группами типа  $\text{NO}_2$ . Промежуточное соединение для этого частного случая называется промежуточным продуктом Уэланда, оно описывается структурой, приведенной на рис. 14.6. Геометрия этого промежуточного комплекса была рассчитана для простейшего случая обмена атомами водорода и также показана на рисунке.

Если для таких реакций построить диаграмму координаты реакции, то будет видно, что имеются два переходных состояния (рис. 14.7). То из них, которое выше, будет определять энергию активации всей реакции.

Можно предположить, что промежуточный продукт Уэланда близок по энергии к промежуточному состоянию и поэтому его можно взять в качестве модели для расчета энергии активации. Это осуществляется в теории Хюккеля путем расчета энергии, теряемой при локализации двух  $\pi$ -электронов на ароматическом ядре для образования связи с приближающимся электрофилом (например,  $\text{NO}_2^+$ ). Если энергия исходного углеводорода равна  $a\alpha + b\beta$ , а энергия промежуточного продукта Уэланда составляет  $(a-2)\alpha + b_m^+\beta$ , то энергия локализации для электрофильной атаки определяется как

$$L_m^+ = (b - b_m^+)\beta. \quad (14.5)$$

Последнее выражение описывает только ту часть полной энергии, обусловленной  $\pi$ -электронами, которая изменяется при переходе в молекуле от одного положения к другому или от одной ароматической молекулы к другой. Сделанное допущение заключается в том, что остальная часть энергии одна и та же для всех положений. Так, для бензола  $\pi$ -электронная энергия, найденная по методу Хюккеля, составляет  $6\alpha + 8,0\beta$  [см. уравнение (9.44)], в то время как  $\pi$ -электронная энергия для катиона

пентадиенила (т. е. промежуточного продукта Уэланда, показанного на рис. 14.6) составляет  $4\alpha + 5,46\beta$ . Таким образом, энергия локализации для атаки на бензол равна  $2,54\beta$ .

Несмотря на то что такие расчеты выполняются теперь весьма просто при помощи стандартных программ для ЭВМ, подготовленных на различных уровнях, например хюккелевском, таким положение стало лишь недавно. По этой причине в течение 40—70-х годов наблюдалась значительная активность в области исследований реакционной способности органических соединений, направленная на развитие приближенных методов оценки энергии активации по методу молекулярных орбиталей. Имена Дьюара, Фукуи, Брауна, Хадсона и Клопмана — лишь некоторые из многих, связанных с этой областью исследований. Поскольку эта работа привела к ряду важных концепций, в частности к понятию так называемой *граничной орбитали*, она сохраняет свое значение, несмотря на прогресс вычислительной техники. Основу всей этой работы составляет *теория возмущений*, которая была изложена в гл. 11 и которая будет использована в следующем разделе.

#### 14.4. Теория химических реакций в методе возмущений МО

Рассмотрим изменение молекулярных орбиталей и их энергий по мере сближения двух молекулярных систем R и S. Расчет молекулярных орбиталей супермолекулы RS отличается от расчета ее компонент в двух отношениях. Во-первых, нужно оценить ненулевые гамильтониановские интегралы, включающие атомные орбитали R и атомные орбитали S. Например, в теории Хюккеля их обозначают как

$$\int \phi_m^R \mathcal{H} \phi_n^S dv = \beta_{mn}^{RS}. \quad (14.6)$$

При наличии химической связи между атомами с атомными орбиталями  $\phi_m^R$  для R и  $\phi_n^S$  для S они имеют ненулевые значения. Во-вторых, для системы RS значения интегралов типа

$$\int \phi_m^R \mathcal{H} \phi_m^R dv = \alpha_m^R \quad (14.7)$$

или

$$\int \phi_m^R \mathcal{H} \phi_n^R dv = \beta_{mn}^R \quad (14.8)$$

отличны от тех, которые они имеют для одного только R, так как  $\mathcal{H}$  содержит члены, соответствующие не только ядрам и электронам R, но также ядрам и электронам S.

В некоторых теориях предполагается, что интегралы типа (14.7) и (14.8) не изменяются при сближении двух компонент.

Это вполне хорошее приближение, если  $R$  и  $S$  представляют собой неполярные системы, как, например, альтернантные углеводороды, поскольку изменения в  $\mathcal{H}$ , обусловленные присутствием  $S$ , можно отнести за счет электростатического поля  $S$ , а оно пренебрежимо мало вне электронной плотности нейтральной неполярной молекулы. В таких теориях изменения орбитальных энергий целиком обусловлены эффектами делокализации, вызываемыми интегралами типа (14.6). Более того, можно показать, что даже если другие интегралы изменяются при сближении двух компонент, влияние этого изменения на полную энергию можно приближенно учесть, просто рассчитав электростатическую кулоновскую энергию взаимодействия двух компонент и добавив эту энергию к той, которая была рассчитана на основе учета эффекта делокализации. Это ни в коем случае не есть точная процедура, однако она была широко принята и, как будет видно, дает разумные результаты.

Итак, необходимо выяснить, что представляет собой энергия делокализации, обусловленная взаимодействием между  $R$  и  $S$ ? Рассчитаем ее в рамках теории типа Хюккеля, предполагая, что взаимодействие достаточно мало, чтобы была справедлива теория возмущений. Фактически малым является такое возмущение, для которого  $R$  и  $S$  в большой степени сохраняют свои индивидуальные характеристики даже тогда, когда они соединены между собой.

Применяя теорию возмущений для описания смешивания молекулярных орбиталей двух компонент, необходимо различать два случая. Наиболее просто поддается анализу ситуация, где отсутствует вырождение между двумя наборами молекулярных орбиталей (ни одна из орбиталей  $R$  не обладает той же энергией, что и любая орбиталь  $S$ ). Тогда можно применить для расчета изменения энергии формулу второго порядка теории возмущений (11.27). Более труден случай вырождения, так как тогда необходимо решать секулярное уравнение (6.74) для каждого набора вырожденных орбиталей, взяв в качестве гамильтониана член возмущения. Сначала рассмотрим эту ситуацию.

Предположим, что имеется вырождение между орбиталью  $R$ , волновая функция которой есть  $\psi^R$ , и орбиталью  $S$  с волновой функцией  $\psi^S$ . Эти волновые функции будут линейными комбинациями атомных орбиталей  $\phi_m^R$  и  $\phi_n^S$  для систем  $R$  и  $S$  соответственно. В приближении Хюккеля они ортогональны, так как образованы разными наборами атомных орбиталей

$$\psi^R = \sum_m c_m \phi_m^R$$

и

$$\psi^S = \sum_n c_n \phi_n^S.$$

(14.9)

Молекулярные орбитали объединенной системы имеют вид

$$\psi = a\psi + {}^Rb\psi^S, \quad (14.10)$$

а коэффициенты ( $a$ ,  $b$ ) находят решением секулярных уравнений, для которых секулярный детерминант [формула (6.55)] равен

$$\begin{vmatrix} H'_{RR} - E & H'_{RS} \\ H'_{RS} & H'_{SS} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (14.11)$$

где

$$H'_{RR} \equiv \int \psi^R \mathcal{H}' \psi^R dv; \quad H'_{SS} \equiv \int \psi^S \mathcal{H}' \psi^S dv, \quad (14.12)$$

$$H'_{RS} \equiv \int \psi^R \mathcal{H}' \psi^S dv. \quad (14.13)$$

Интегралы  $H'_{RR}$  и  $H'_{SS}$  образованы членами типа (14.7) и (14.8), и их можно считать равными нулю, если вычислять только энергию делокализации. В этом случае два решения (14.11) имеют вид

$$E = \pm H'_{RS}, \quad (14.14)$$

что после подстановки (14.9) в (14.13) можно представить как

$$E = \pm \sum_m \sum_n c_m c_n \int \phi_m^R \mathcal{H}' \phi_n^S dv = \pm \sum_m \sum_n c_m c_n \beta_{mn}^{RS}. \quad (14.15)$$

Хотя это в данный момент и не имеет отношения к проводимому обсуждению, отметим, что, подставляя эти решения в секулярные уравнения, получим две волновые функции

$$\psi^+ = \psi^R + \psi^S$$

и

$$\psi^- = \psi^R - \psi^S. \quad (14.16)$$

Одна орбиталь имеет на  $|H'_{RS}|$  более низкую энергию, чем две изолированные орбитали, а другая — на  $|H'_{RS}|$  более высокую энергию.

Теперь нужно рассмотреть размещение электронов по этим орбиталям. В изолированных компонентах орбитали  $\psi^R$  и  $\psi^S$  могут быть пусты или могут содержать один или два электрона. Поэтому в объединенной системе на эти орбитали перейдут 0, 1, 2, 3 или 4 электрона. Если электронов нет, нет и выигрыша в энергии. При четырех электронах снова нет выигрыша в энергии, так как будут заполнены как стабилизирующая, так и дестабилизирующая орбитали. Однако для 1, 2 или 3 электронов получим суммарную стабилизацию, поскольку на стабилизирующей орбитали будет больше электронов, чем на дестабилизирующей.

Случай стабилизации, обусловленной взаимодействием вырожденных орбиталей, подробно исследован Дьюаром. Рассмотрим рекомбинацию двух альтернантных радикалов R и S. Выше было показано, что парное взаимодействие полностью заполненных связывающих орбиталей или совершенно пустых разрыхляющих орбиталей не дает суммарной стабилизации. Но стабилизация *будет* возникать благодаря парному взаимодействию наполовину заполненных разрыхляющих орбиталей, волновые функции которых можно обозначить как  $\psi_0^R$  и  $\psi_0^S$ . Это взаимодействие приводит к двум молекулярным орбиталям объединенной молекулы RS, волновые функции которых равны  $\sqrt{\frac{1}{2}} (\psi_0^R \pm \psi_0^S)$ . Энергия низшей из этих орбиталей по теории Хюккеля, согласно (14.15), равна

$$\left| \sum_{m, n \rightarrow m} c_{0m}^R c_{0n}^S \right| \beta_{mn}^{RS}, \quad (14.17)$$

где символ  $n \rightarrow m$  указывает, что атомы  $m$  (в R) и  $n$  (в S) связаны:  $c_{0m}^R$  и  $c_{0n}^S$  представляют собой ЛКАО-коэффициенты  $\psi_0^R$  и  $\psi_0^S$  соответственно. Полная энергия объединенной молекулы RS в указанном выше приближении дается формулой

$$E_{RS} = E_R + E_S + 2\beta \left| \sum_{m, n \rightarrow m} c_{0m}^R c_{0n}^S \right|, \quad (14.18)$$

где множитель 2 возникает вследствие того, что рассматриваемую орбиталь занимают два электрона. В разд. 14.7 будет показано, что этот подход можно применить для оценки ароматичности молекулы, но сейчас рассмотрению подлежит реакционная способность.

Нетрудно применить подход Дьюара на основе первого порядка теории возмущений для определения энергии локализации. Промежуточный продукт Уэланда в электрофильном замещении можно рассматривать как отдельный атом углерода R ( $c_{0m}^R = 1$ ) и катион пентациенила S. Поэтому затрата энергии при локализации двух  $\pi$ -электронов на одном атоме дается формулой

$$E_{RS} - E_R - E_S = 2\beta \left| \left( \sum_n c_{0n}^S \right) \right|, \quad (14.19)$$

где  $\sum_n c_{0n}^S$  — сумма коэффициентов несвязывающей орбитали S на атомах, которые связаны с изолированным атомом R. Сумма  $N_i = \left| \sum_n c_{0n}^S \right|$  называется *числом Дьюара*. Чем меньше число Дьюара, тем меньше энергия взаимодействия между R и S и тем

легче изолировать один атом углерода R от  $\pi$ -электронной системы молекулы RS.

Можно проиллюстрировать рассматриваемый метод, рассчитав числа Дьюара для электрофильной атаки нафталина на основе процедуры определения коэффициентов несвязывающей орбитали, даваемой теорией Хюккеля [формула (9.61)]. Две несвязывающие орбитали показаны на рис. 14.8. Из условия нормировки следует, что  $a = 1/\sqrt{11}$  для атаки в положение 1 и  $a = 1/\sqrt{8}$  для атаки в положение 2. Поэтому числа Дьюара равны  $N_1 = 6/\sqrt{11} = 1,81$  и  $N_2 = 6/\sqrt{8} = 2,12$ . Величина  $N_i$

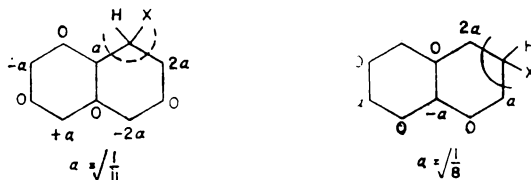


Рис. 14.8. Коэффициенты несвязывающей орбитали для комплексов Уэланда.

меньше для атаки в положение 1, так что следует ожидать, что электрофильная атака происходит предпочтительно в положение 1, что и подтверждается экспериментально.

### 14.5. Теория граничных орбиталей

Из проведенного выше анализа вырожденного случая видно, что энергия делокализации отсутствует для случая взаимодействия вырожденных орбиталей, которые обе или полностью заполнены или обе пусты. Дальнейшее рассмотрение показывает, что этот результат справедлив также и для смешивания во втором порядке невырожденных заполненных или вакантных орбиталей.

Две невырожденные между собой орбитали  $\psi_i^R$  и  $\psi_j^S$  с энергиями  $E_i$  и  $E_j$  соответственно по теории возмущений будут смешиваться с образованием новых орбиталей, энергии которых до второго порядка даются формулой (11.27)

$$E_i'' = \frac{(H'_{ij})^2}{E_i - E_j} \quad (14.20)$$

и

$$E_j'' = \frac{(H'_{ij})^2}{E_j - E_i} = - \frac{(H'_{ij})^2}{E_i - E_j}. \quad (14.21)$$

Если  $E_i > E_j$ , то энергия  $E_i''$  больше, чем  $E_i$ , а  $E_j''$  меньше, чем  $E_j$ , причем отличие для обоих случаев равно по абсолютной величине. Отсюда следует, что если  $\psi_i^R$  и  $\psi_j^S$  — незаполненные орбитали и возмущенные орбитали — также обе незаполнены, то



выигрыша в энергии не будет. Если обе орбитали двукратно заполнены, то выигрыша в энергии снова не будет. Выигрыш в энергии будет только в том случае, если 1, 2 или 3 электрона распределены между двумя орбиталями.

Для данного рассмотрения наиболее важна ситуация, когда в изолированных соединениях одна из  $\psi_i^R$ - и  $\psi_j^S$ -орбиталей двукратно заполнена, а другая пуста, так как это дает максимальный выигрыш в энергии делокализации второго порядка при размещении двух электронов на низшей из двух орбиталей. Можно просуммировать все взаимодействия второго порядка вида (14.21), в результате чего получим выражение

$$E'' = -2 \left\{ \sum_{i \in (R)} \sum_{j \in (S)} + \sum_{i \in (S)} \sum_{j \in (R)} \right\} \frac{(H'_{ij})^2}{E_i - E_j}. \quad (14.22)$$

Множитель 2 возникает вследствие того, что на каждой заполненной орбитали  $j$  находятся два электрона; незаполненные орбитали помечены индексом  $i$ .

В рамках метода Хюккеля отдельные интегралы  $H'_{ij}$  можно выразить в единицах  $\beta$  путем подстановки выражений типа

$$H'_{ij} = \sum_m \sum_n c_{im}^R c_{in}^S \beta_{mn}^{RS}. \quad (14.23)$$

Полную энергию взаимодействия компонент R и S можно получить суммированием трех вкладов: энергии первого порядка, возникающей от смешивания неполностью заполненных вырожденных орбиталей (если они имеются), энергии второго порядка, возникающей от смешивания заполненных или пустых орбиталей (или неполностью заполненных орбиталей, если таковые имеются), и, наконец, кулоновской энергии, которая может быть следующим образом представлена в виде суммы всех парных взаимодействий между атомными зарядами R и зарядами S:

$$E_{\text{кул}} = \sum_m \sum_n \frac{q_m^R q_n^S}{R_{mn}}, \quad (14.24)$$

где  $R_{mn}$  — расстояние между атомами  $m$  и  $n$ . Запишем ( $E'$  — энергия первого порядка)

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{кул}} + E' + E'' \quad (14.25)$$

и проанализируем следствия из этого выражения.

Сначала рассмотрим случай, когда энергетическая щель между всеми заполненными и незаполненными орбиталями велика, так что велики все энергетические члены  $E_i - E_j$ , появляющиеся в знаменателе выражения (14.22). В этом случае обосно-

ванным приближением может оказаться замена отдельных энергетических разностей средней по всему набору

$$\Delta E = \overline{E_i} - \overline{E_j}. \quad (14.26)$$

С учетом этого приближения и при подстановке (14.23) выражение (14.22) принимает вид

$$E'' = -\frac{2}{\Delta E} \left\{ \sum_{i(R)} \sum_{j(S)} \left[ \sum_m \sum_n c_{im}^R c_{jn}^S \beta_{mn}^{RS} \right]^2 + \right. \\ \left. + \sum_{i(S)} \sum_{j(R)} \left[ \sum_m \sum_n c_{jm}^R c_{in}^S \beta_{mn}^{RS} \right]^2 \right\}. \quad (14.27)$$

Предположим теперь, что R и S соединены только одной связью между атомом  $m$  в R и атомом  $n$  в S. В этом случае существует только один ненулевой интеграл  $\beta$  и выражение (14.27) примет вид

$$E'' = -\frac{2(\beta_{mn}^{RS})^2}{\Delta E} \left\{ \sum_{i(R)} (c_{im}^R)^2 \sum_{j(S)} (c_{jn}^S)^2 + \sum_{i(S)} (c_{in}^S)^2 \sum_{j(R)} (c_{jm}^R)^2 \right\}. \quad (14.28)$$

При помощи соотношения (9.45) суммы по заполненным орбиталям ( $j$ ) заменим зарядами на атомах, например

$$\sum_{j(S)} (c_{jn}^S)^2 = q_n^S/2. \quad (14.29)$$

Из условия нормировки коэффициентов (9.58) имеем

$$\sum_{j(S)} (c_{jn}^S)^2 + \sum_{i(S)} (c_{in}^S)^2 = 1 \quad (14.30a)$$

и, следовательно,

$$\sum_{i(S)} (c_{in}^S)^2 = 1 - q_n^S/2. \quad (14.30b)$$

Таким образом, все суммы по орбиталям в (14.28) можно заменить полными зарядами на атомах, что дает выражение

$$E'' = -\frac{(\beta_{mn}^{RS})^2}{\Delta E} \{q_n^S + q_m^R - q_n^R q_m^S\}. \quad (14.31)$$

Так как  $q$  — положительная величина, то значение  $q_n^S + q_m^R - q_n^S q_m^R$  максимально, когда одна из величин  $q_n^S$  или  $q_m^R$  максимальна, а другая минимальна. Следовательно, с учетом сделанных выше приближений стабилизация за счет члена  $E''$  максимальна тогда, когда соединены два атома, один, имеющий большую электронную плотность, и другой, имеющий небольшую

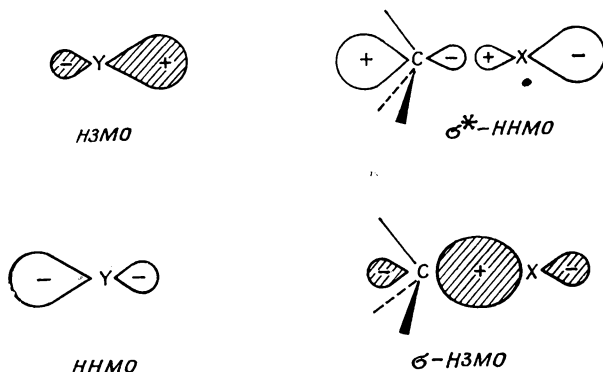


Рис. 14.9. Наивысшая заполненная и наинизшая незаполненная молекулярные орбитали в начальном состоянии для нуклеофильного замещения.

электронную плотность. Это условие представляет собой также условие максимума  $E_{\text{кул}}$ , откуда заключаем, что предельный случай большой разности энергий между заполненными и вакантными орбиталями приводит к реакциям, *контролируемым зарядом*.

Перейдем теперь к случаю, когда энергия наивысшей заполненной орбитали одного из фрагментов (например,  $\psi_r$  для R) очень близка к энергии наинизшей вакантной орбитали другого фрагмента ( $\psi_s$  для S). В этом случае один из знаменателей в (14.22) ( $E_s - E_r$ ) будет очень небольшим, и соответствующий член  $(H'_{rs})^2/(E_s - E_r)$  будет, вообще говоря, доминировать в выражении (14.22). Две орбитали этого типа называют *граничными орбиталями*. Взаимодействие между ними будет сильным и приведет к частичному переносу заряда от R (донора) к S (акцептору). Такая ситуация будет рассмотрена в более общем виде в разд. 15.3.

Взаимодействие между двумя граничными орбиталями будет максимально, когда максимальна величина  $(H'_{rs})^2$ , так что все определяется множителем

$$\left[ \sum_m \sum_n c_{rm}^R c_{sn}^S \beta_{mn}^{RS} \right]^2. \quad (14.32)$$

Если между фрагментами существует только одна связь, то наиболее благоприятной конфигурацией будет та, в которой эта связь осуществляется между атомами, имеющими наибольшие коэффициенты в граничных орбиталях.

Теория граничных орбиталей дает очень полезную наглядную модель, которая может послужить основой для системати-

зации значительной части органических реакций. Одной из наиболее важных реакций является замещение атома галогена в алифатическом соединении анионом, так называемое *нуклеофильное замещение*. Нуклеофил представляет собой донор, и поэтому он стремится взаимодействовать с наинизшей незаполненной молекулярной орбиталью (ННМО) связи углерод — галоген (рис. 14.9). Передача двух электронов с наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НЗМО) нуклеофила на ННМО связи углерод — галоген должна сопровождаться полным переносом первоначальной связывающей пары на атом галогена (рис. 14.10).

Вторым примером служит атака карбонильной группы. В противоположность этилену, для которого  $\pi$ -орбитали имеют равные вклады атомных орбиталей двух атомов углерода, связывающая  $\pi$ -орбиталь  $\text{C}=\text{O}$  (НЗМО) имеет больший коэффициент при атомной орбитали кислорода, в то время как  $\pi^*$ (НМО)-орбиталь имеет больший коэффициент при орбитали атома углерода (см. рис. 9.12). Таким образом, нуклеофилы (доноры) атакуют атом углерода, а электрофилы (акцепторы) атакуют кислород.

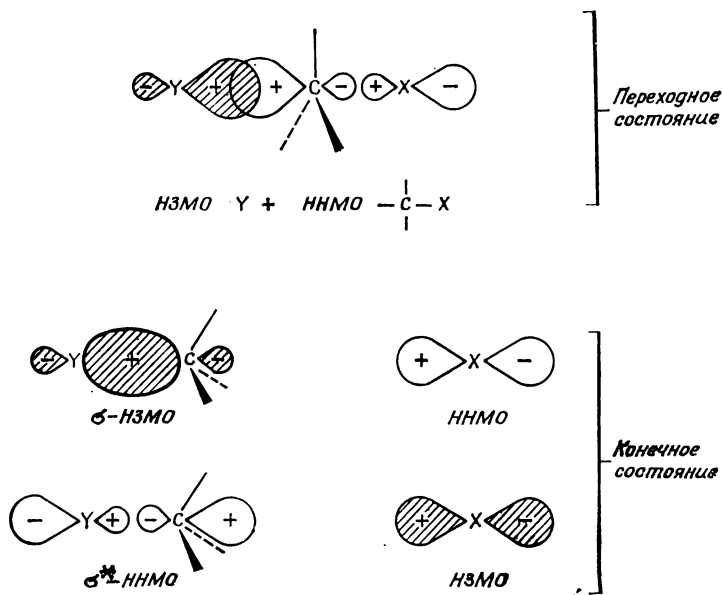


Рис. 14.10. Наивысшая заполненная и наинизшая незаполненная молекулярные орбитали в переходном и конечном состояниях для нуклеофильного замещения.

### 14.6. Реакция циклоприсоединения и правила Вудварда — Гофмана

Если реакция между R и S происходит с участием двух или более орбиталей, то для быстрого протекания реакции необходимо соответствие всех взаимодействующих орбиталей, т. е. относительные знаки волновых функций должны быть такими, чтобы все орбитали были связывающими в ходе процесса присоединения. Для взаимодействия между диеном и алкеном, так называемой реакции Дильса — Альдера, граничные орбитали показаны на рис. 14.11.

Из рисунка видно, что НЗМО одной молекулы и ННМО другой молекулы имеют одну и ту же симметрию. Так как разность энергий  $E_{\text{ННМО}} - E_{\text{НЗМО}}$  в рамках приближения Хюккеля одна и та же для обоих взаимодействий, обе пары орбиталей можно рассматривать как граничные орбитали, и оба взаимодействия способствуют реакции присоединения. Присоединение должно происходить еще быстрее при уменьшении каждой из этих энергетических разностей, что можно осуществить введением в одну из молекул акцепторной группы (которая понижает  $E_{\text{ННМО}}$ ) или введением донорной группы (которая повышает  $E_{\text{НЗМО}}$ ) в другую молекулу. В частности, наличие на алкене акцепторных групп, как в малеиновом ангидриде, намного облегчает присоединение. Следует строго различать термины *концертный* (реакция Дильса — Альдера несомненно относится к этому типу) и *синхронный* (каковой она может и не быть).

Для возможного взаимодействия между двумя молекулами этилена с образованием циклобутана соответствие граничных орбиталей, как видно из рис. 14.12, отсутствует. Но если одну из молекул этилена S перевести в возбужденное состояние, так что один ее электрон будет находиться на  $\pi$ -, а другой — на  $\pi^*$ -орбитали, то можно считать, что граничная НЗМО для S — это

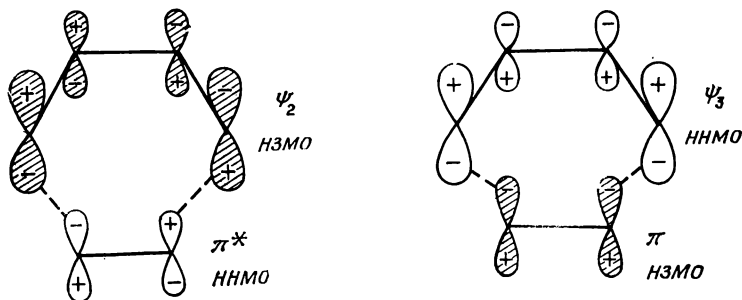


Рис. 14.11. Граничные орбитали для реакции Дильса — Альдера присоединения алкена к диену.

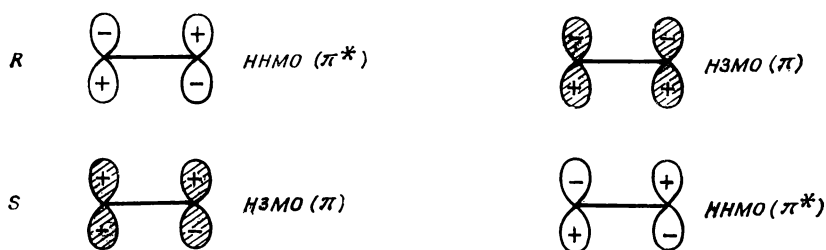


Рис. 14.12. Граничные орбитали для димеризации этилена.

$\pi^*$ -орбиталь, имеющая ту же симметрию, что и ННМО ( $\pi^*$ ) для R. Именно таким образом молекула этилена димеризуется при облучении. Кроме того, анализ продуктов реакций замещенных этиленов (например, *цис*- или *транс*-бутена) показывает, что эта реакция «концертная», т. е. обе новые связи образуются одновременно.

Замещенные этилены, содержащие сильно притягивающие электроны или акцепторные группы, образуют циклобутаны без облучения. Исследование стереохимии этих реакций присоединения показывает, что они протекают в две ступени, путем «неконцертного» процесса, когда после присоединения к одному из концов каждой молекулы происходит поворот, так что может произойти согласованное взаимодействие орбиталей, как показано на рис. 14.13.

Очень важный класс реакций циклоприсоединения составляют так называемые *1,3-дипольные реакции*, в которых дипольные вещества, такие, как диазометан  $\text{H}_2\text{C}^--\text{N}^+=\text{N}$ , изоцианаты  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$  или азиды  $\text{R}-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$ , присоединяются к этиленовым двойным связям. Эти 1,3-дипольные соединения имеют три молекулярные  $\pi$ -орбитали, подобные орбиталям радикала аллила, на которых находятся четыре электрона. Гра-

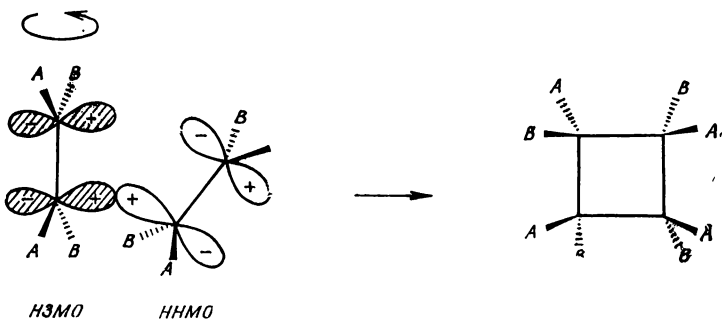


Рис. 14.13. Димеризация алкенов по «неконцертному» механизму.

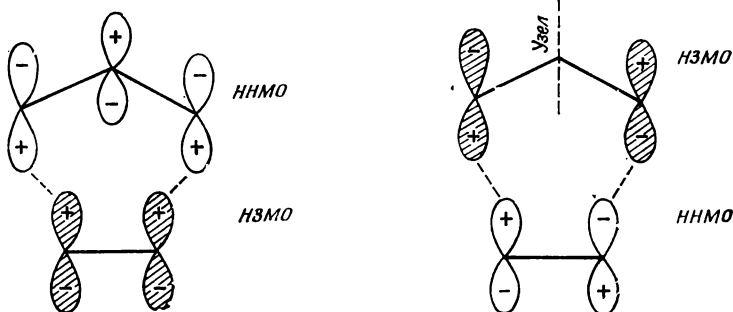


Рис. 14.14. Граничные орбитали для реакций 1,3-дипольного присоединения к алкенам.

нические орбитали показаны на рис. 14.14. Стереохимия продуктов этих реакций присоединения подтверждает, что они протекают по «концертному» механизму.

Перегруппировку Коупа (рис. 14.15) также можно интерпретировать на основе теории граничных орбиталей.

Несмотря на то что точная структура переходного состояния неизвестна, с большой долей вероятности можно полагать, что оно имеет конформацию типа кресла. На рис. 14.16 приведены связывающие орбитали двух гекса-1,5-диенов и показано, как орбитали могут согласовываться по всему переходному комплексу, если он включает два аллильных фрагмента. Отметим, что на рисунке речь идет о несвязывающих орбиталях аллильных фрагментов. Другими словами, это граничные орбитали, причем они согласуются в ходе реакции (рис. 14.16).

Имеется большое число реакций циклоприсоединения, перегруппировки и распада, которые можно объяснить на основе теории граничных орбиталей. Как было показано, главная особенность теории состоит в том, что орбитали должны согласоваться в ходе реакции. Проще всего подтвердить это, сопоставляя симметрию орбиталей реагентов с симметрией орбиталей продуктов.

В качестве примера рассмотрим раскрытие кольца циклобутена с образованием бутадиена. В ходе реакции одна  $\sigma$ - и одна  $\pi$ -связи реагентов переходят в две  $\pi$ -связи продуктов.  $\sigma$ - и  $\pi$ -Свя-



Рис. 14.15. Перегруппировка Коупа.

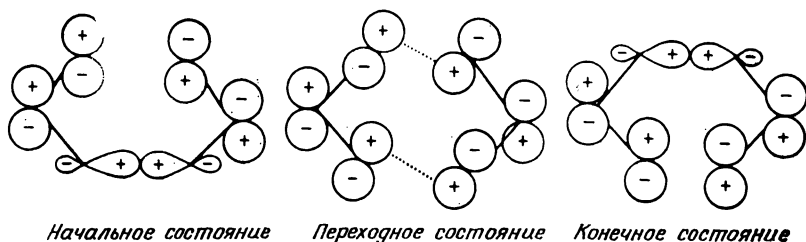


Рис. 14.16. Граничные орбитали для перегруппировки Коупа.

зи продуктов реакции соответствуют связывающим и разрыхляющим орбиталям (рис. 14.17).

Как следует из рис. 9.3, в бутadiене имеются четыре  $\pi$ -орбитали; они еще раз приведены схематически на рис. 14.17. Разрыв кольца цикlobутена может проходить двумя путями, которые называют *конротаторным* и *дисротаторным* (рис. 14.18). Если предположить, что реакция в обоих случаях протекает таким образом, что две концевые  $\text{CH}_2$ -группы сохраняют свою эквивалентность, то, как показано на рисунке, в случае дисротаторного разрыва кольца для всех конфигураций существует плоскость симметрии. Для конротаторного разрыва кольца также сохраняется элемент симметрии, в данном случае ось вращения

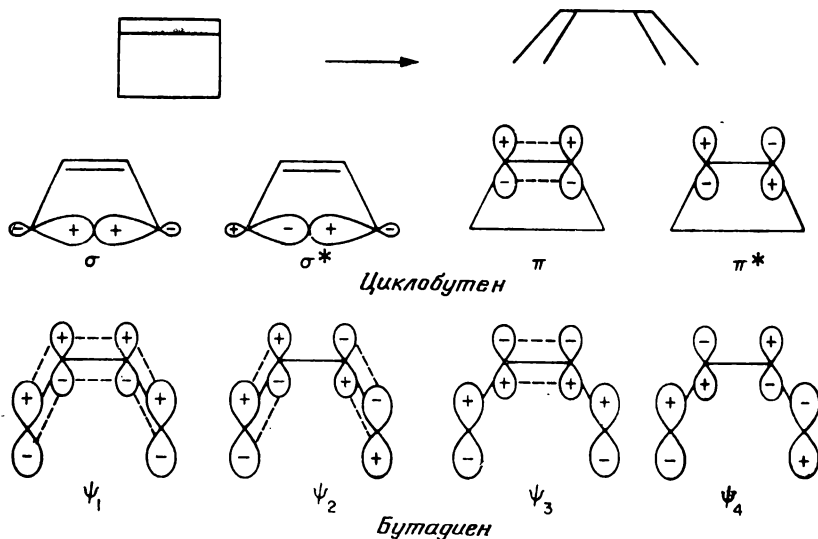


Рис. 14.17. Орбитали цикlobутена и бутadiена, изменяющиеся в ходе реакции раскрытия цикла.



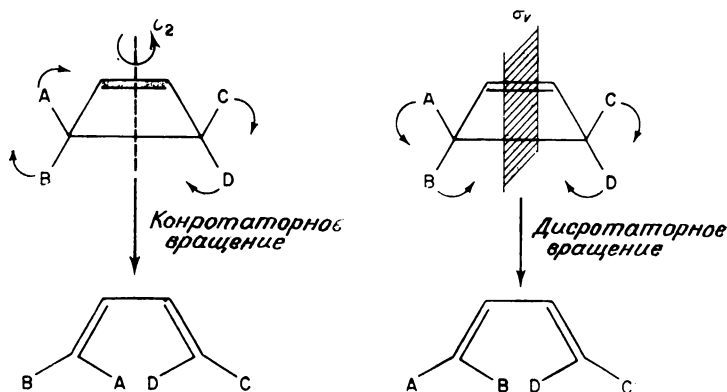


Рис. 14.18. Симметрии конротаторного и дисротаторного процессов раскрытия кольца циклобутена.

$C_2$ . На рис. 14.18 концевые атомы водорода помечены буквами А—D, чтобы наглядно показать, что при наличии изотопов или заместителей конечные продукты при этих двух способах распада могут быть разными.

Показанные на рис. 14.17 орбитали можно классифицировать при операциях вращения и отражения как симметричные (S) или антисимметричные (A). Эта классификация приведена в табл. 14.1.

Таблица 14.1

Классификация орбиталей,  
показанных на рис. 14.17

$C_2$		$\sigma_v$	
S	A	S	A
$\sigma$	$\sigma^*$	$\sigma$	$\sigma^*$
$\pi^*$	$\pi$	$\pi$	$\pi^*$
$\psi_2$	$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_2$
$\psi_4$	$\psi_3$	$\psi_3$	$\psi_4$

На рис. 14.19 приведена корреляционная диаграмма орбиталей для двух путей реакции. Для конротаторного процесса связывающие орбитали реагента коррелируют со связывающими орбиталями продукта, однако для дисротаторного процесса это не так: одна связывающая орбиталь реагента коррелирует с разрыхляющей орбиталью продукта.

Основное состояние циклобутена имеет конфигурацию  $\sigma^2\pi^2$ , и если электроны остаются на этих орбиталях в ходе реакции,

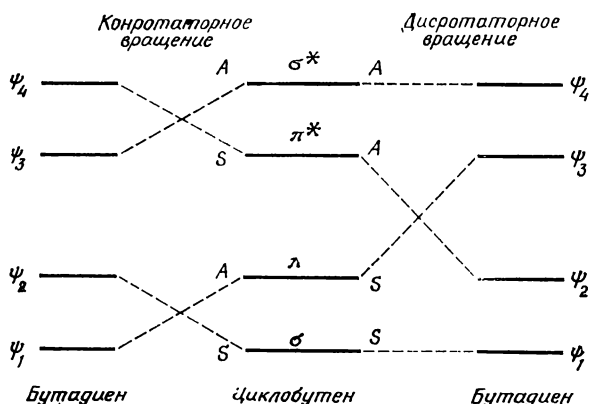


Рис. 14.19. Орбитальная корреляционная диаграмма для раскрытия кольца цикlobутена.

то только для конротаторного процесса они могут дать конфигурацию, соответствующую основному состоянию продукта. Экспериментально установлено, что термическое раскрытие кольца цикlobутена дает исключительно продукты, соответствующие конротаторной реакции.

В противоположность этому если путем поглощения ультрафиолетового излучения перевести цикlobутан в наинизшее возбужденное состояние с конфигурацией  $\sigma^2\pi\pi^*$ , то для дисротаторного пути реакции эта конфигурация имеет симметрию  $S^2SA$  при операции  $\sigma_v$  и согласуется в этом отношении с наинизшим возбужденным состоянием продукта конфигурации  $\psi_1^2\psi_2\psi_3$  ( $S^2AS$ ). Для конротаторного пути реакции эти первые возбужденные состояния не согласуются по симметрии их отдельных орбиталей

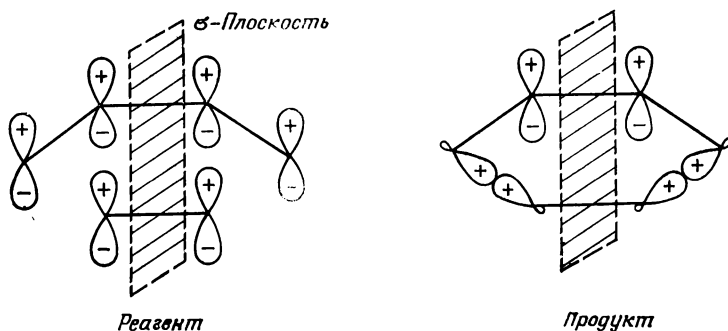


Рис. 14.20. Плоскость симметрии конфигураций на пути реакции присоединения Дильса — Альдера.

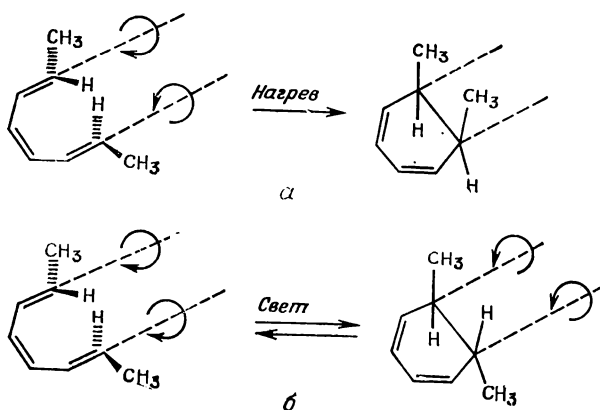


Рис. 14.21. Циклизация диметилгексатриена.

*α* — дисротаторная циклизация (термическая); *β* — конротаторная циклизация (фотохимическая).

( $S^2AS \rightarrow A^2SA$ ), хотя полные симметрии возбужденных конфигураций действительно, одни и те же:  $S \times S \times A \times S = A \times A \times S \times A = A$ . Было показано, что фотохимическое раскрытие кольца циклобутенов дает продукты, соответствующие дисротаторному пути реакции.

Аналогично можно проанализировать процессы циклоприсоединения типа реакции Дильса — Альдера, если фиксировать плоскость отражения на всех стадиях реакции, как показано на рис. 14.20. Можно рассматривать этот процесс точно так же, как это было сделано для случая раскрытия кольца циклобутена, и если это проделать, то обнаружим, что орбитали основных состояний двух реагентов и орбитали продуктов согласуются. Можно применить тот же подход для описания перегруппировки Коупа. Заметим, что, как следует из рис. 14.16, эта перегруппировка есть дисротаторный процесс, причем на всех стадиях реакции сохраняется плоскость симметрии.

Рассматриваемый подход совершенно общий. С учетом свойств спаривания хюккелевских орбиталей найдем, что если  $n$  — общее число атомов углерода в продукте реакции (в реакциях этого типа  $n$  обязательно четное), то для нечетных значений  $n/2$  орбитали реагентов и продуктов будут согласовываться. Если же  $n/2$  четное, то даже «концертное» присоединение будет происходить только через возбужденные состояния. Еще один конкретный пример этого общего правила дает проведенное выше рассмотрение димеризации этилена. Аналогичное правило можно также вывести для реакций раскрытия кольца и циклизации, включая перегруппировки типа Коупа и Кляйзена.

Если  $n/2$  нечетно, процесс через основное состояние является согласованным для дисротаторного пути реакции, но, если  $n/2$  четно, согласованный процесс через основное состояние протекает по конротаторному механизму. В точности обратное справедливо для реакций, включающих первые возбужденные состояния. Хорошим экспериментальным подтверждением этих правил служат реакции раскрытия кольца в 1,2-диметилциклогекса-3,5-диене с образованием 1,6-диметилгекса-1,3,5-триена (рис. 14.21).

Проведенное выше рассмотрение симметрии применимо только тогда, когда реакция является «концертной», однако оно оказалось чрезвычайно успешным в установлении корреляций широкого круга экспериментальных данных.

#### 14.7. Реакционная способность ароматических соединений и правило Хюккеля

Несмотря на то что бензол часто описывают единственной структурой Кекуле (циклогексатриен), его химические свойства очень сильно отличаются от тех, которые можно ожидать для соединения с такой формулой. Выше было показано, что в рамках теории молекулярных орбиталей основному состоянию бензола соответствуют шесть  $\pi$ -электронов, занимающих три связывающие орбитали, причем электроны делокализованы по всему кольцу, и именно делокализация  $\pi$ -электронов (точнее говоря, нелокализуемость, ср. гл. 8) обуславливает характерные свойства этой молекулы. Ясно, что имеется бесконечное число возможных циклических молекул с эмпирической формулой  $C_{2k}H_{2k}$  ( $2k$  равно числу атомов C в кольце) со структурами Кекуле, содержащими чередующиеся двойные и простые связи (например, циклобутadiен, циклооктатетраен и т. д.). Хюккелевский секулярный детерминант для циклических молекул такого рода в предположении, что все связи имеют одинаковую длину, равен

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 0 & \dots & \dots & \dots & x \end{vmatrix} = 0. \quad (14.33)$$

Можно показать, что корни этого уравнения (общее число которых составляет  $2k$ ) даются выражением

$$x = -2 \cos(l\pi/k) \quad [\text{где } l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, k]. \quad (14.34)$$

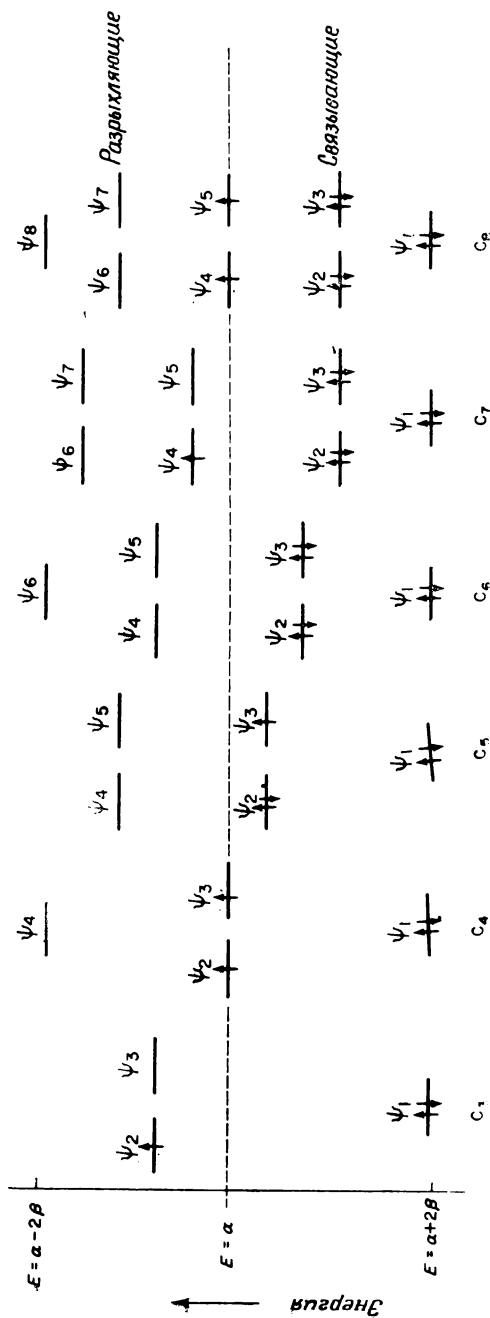
Подставляя для  $x$  значение  $(\alpha - E)/\beta$  [см. уравнение (9.8)], получим

$$E_l = \alpha + 2\beta \cos(l\pi/k). \quad (14.35)$$

Учтем, что, поскольку  $\cos(-\vartheta) = \cos \vartheta$ , орбитали с квантовыми числами  $l$  и  $-l$  вырождены. Таким образом, согласно теории Хюккеля,  $\pi$ -орбитали циклического полиена  $C_{2k}H_{2k}$  являются вырожденными парами, за исключением наинизшей ( $l=0$ ) и наивысшей ( $l=k$ ) орбиталей, которые не вырождены. В основных состояниях этих молекул  $\pi$ -орбитали заполнены  $2k$ -электронами, по два на каждую орбиталь, причем наинизшие по энергии орбитали заполняются в первую очередь. Если имеются две вырожденные орбитали и только два электрона для их заполнения, то, согласно правилу Гунда (которое было подробно обсуждено в гл. 11), наинизшей энергией будет обладать распределение, в котором на каждой орбитали находится по одному электрону и их спины параллельны, так что образуется триплетное состояние. Таким образом, плоские циклические альтернантные углеводороды  $C_{2k}H_{2k}$ , для которых  $k$  нечетно, как, например,  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_{10}$ ,  $C_{14}H_{14}$  и  $C_{18}H_{18}$ , согласно теории Хюккеля, будут иметь замкнутую оболочку из  $2k$ -электронов, делокализованных по кольцу на  $k$  связывающих орбиталях. В противоположность этому плоские циклические альтернантные углеводороды, для которых  $k$  четно, такие, как  $C_4H_4$  и  $C_8H_8$ , согласно теории Хюккеля, должны существовать в триплетном состоянии и быть реакционноспособными веществами.

Несмотря на то что циклические нечетные альтернантные углеводороды могут существовать только как радикалы или ионы, их можно рассмотреть точно тем же способом. Секулярный детерминант и общее выражение для корней будут теми же, единственное отличие для нечетных альтернантных соединений ( $C_{2k-1}H_{2k-1}$ ) состоит в том, что  $l$  может принимать значения  $l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(k-1)$ . Таким образом, для циклических нечетных альтернантных соединений орбитали также расположены вырожденными парами, за исключением наинизшей по энергии орбитали ( $l=0$ ), которая не вырождена (отметим, что наивысшие орбитали в циклических нечетных альтернантных соединениях образуют вырожденную пару).

На рис. 14.22 показаны уровни энергии  $\pi$ -орбиталей циклических альтернантных углеводородов от  $C_3$  до  $C_8$ . Видно, что в этой последовательности единственная нейтральная молекула, все  $\pi$ -электроны которой спарены на связывающих орбиталях, это бензол. Радикалы  $C_3$ ,  $C_5$ ,  $C_7$  можно преобразовать в системы с замкнутыми оболочками путем отрыва неспаренного электрона от соединений  $C_3$  и  $C_7$  и путем добавления электрона к соединению  $C_5$ . Были синтезированы ионы циклопропилия  $C_3H_3^+$  и цик-

Рис. 14.22. Уровни энергии и заполнение  $\pi$ -орбиталей плоских нейтральных циклических молекул  $C_nH_n$  ( $n = 3-8$ ).

лотропия  $C_7H_7^+$ , которые оказались очень стабильны и не-реакционноспособны по сравнению с другими карбо-катионами. Аналогично был без труда синтезирован анион циклопентадиенила  $C_5H_5^-$ , оказавшийся менее реакционноспособным, чем другие карбо-анионы. Согласно теории Хюккеля, плоский циклооктатетраен должен иметь триплетное основное состояние. Однако полная  $\pi$ -электронная энергия плоской молекулы почти равна энергии четырех изолированных этиленовых связей. Поскольку потребовалась бы значительная энергия, чтобы сделать молекулу плоской (т. е. отклонить  $\sigma$ -остов от предпочтительных углов  $120^\circ$ ), ее форма остается зигзагообразной и она обладает химическими свойствами, аналогичными свойствам линейных ненасыщенных полиенов (рис. 14.23).

Согласно предсказаниям теории Хюккеля, циклобутadiен также должен иметь триплетное основное состояние. В этом случае следовало бы ожидать, что молекула будет обладать плоской конфигурацией, однако в этом случае снова не было бы выигрыша в энергии за счет делокализации электронов по сравнению с прямоугольной конфигурацией молекулы с двумя изолированными этиленовыми связями. Кроме того, из теоремы Яна — Теллера (разд. 12.4) известно, что молекулы с вырожденными состояниями претерпевают искажения, чтобы снять вырождение, так что основное состояние циклобутadiена почти несомненно имеет прямоугольную конфигурацию и синглетное спиновое состояние.

Циклические углеводороды  $C_{2k}H_{2k}$ , где  $k > 4$ , известны как аннулены. Как было показано, теория Хюккеля предсказывает, что циклические соединения  $C_{2k}H_{2k}$ , где  $k$  нечетно, должны иметь замкнутые оболочки  $\pi$ -электронов с более низкой полной  $\pi$ -электронной энергией, чем ожидаемая для линейных полиенов ( $C_{2k}H_{2k+2}$ ), в то время как циклические соединения  $C_{2k}H_{2k}$ , где  $k$  четно, должны иметь триплетные основные состояния. В действительности наименьшие аннулены с нечетными  $k$ , [10]-аннулен ( $k = 5$ ) и [14]-аннулен ( $k = 7$ ), неспособны достигнуть плоской структуры вследствие отталкивания между внутрициклическими атомами водорода. Даже [18]-аннулен не совсем пло-

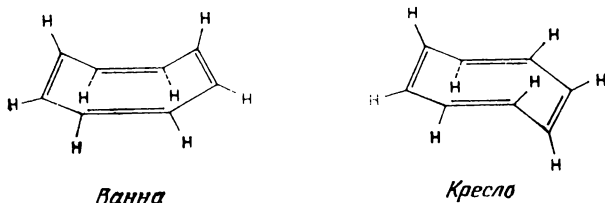


Рис. 14.23. Конфигурации циклооктатетраена,

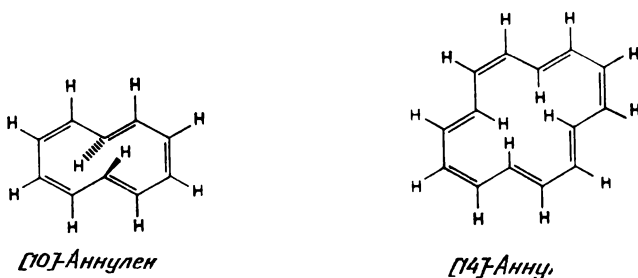


Рис. 14.24. [10]- и [14]-Аннулены.

ский, но бисдегидро-[14]-аннулен, обладающий плоской структурой и имеющий семь заполненных делокализованных  $\pi$ -орбиталей, удовлетворяющих правилу Хюккеля, участвуют в реакциях замещения, нитрования, сульфонирования и реакции ацилирования Фриделя—Крафтса, характерных для бензольных ароматических соединений. Заметим, что в бисдегидро-[14]-аннулене  $\pi_y$ -орбитали ацетиленовой и алленовой связей ортогональны к  $\pi$ -орбиталям, образующим полностью делокализованную систему в пределах 14 атомов кольца.

В сильном магнитном поле циклические делокализованные  $\pi$ -орбитали ведут себя как сверхпроводящее кольцо, и электроны, текущие вдоль кольца, порождают внутри него магнитное поле, направленное противоположно приложенному полю. Это значит, что на протоны во внешней части кольца действует повышенное магнитное поле (индуцированное поле плюс приложенное поле). Этот кольцевой ток оказывает существенное влияние на магнитный резонанс протонов; внешние протоны поглощают при более низком приложенном поле, чем протоны в аналогичном в других отношениях окружении (например, в линейном полиене), в то время как протоны в центре кольца погло-

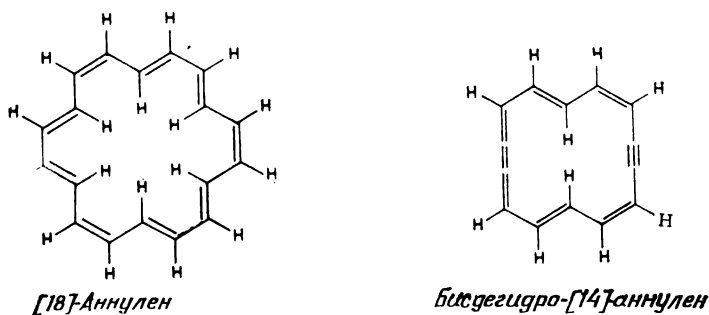


Рис. 14.25. [18]-Аннулен и бисдегидро-[14]-аннулен.



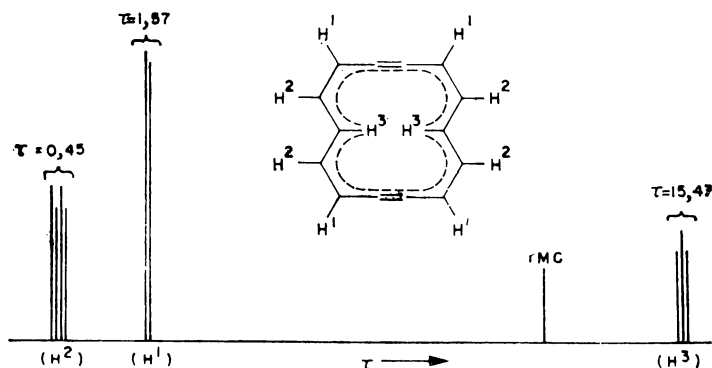


Рис. 14.26. Спектр ядерного магнитного резонанса (60 МГц) 1,8-бисдегидро-[14]-аннулена.  
TMC—тетраметилсилан.

щают при больших приложенных полях. Спектр ЯМР 1,18-бисдегидро-[14]-аннулена приведен на рис. 14.26.

Соединение [18]-аннулен имеет в кристаллическом состоянии почти плоскую структуру, а в растворе в его спектре ЯМР наблюдается поглощение внешними протонами при низких полях (химический сдвиг 1,1 м. д.) и поглощение внутренними протонами при высоких полях (химический сдвиг 11,8 м. д.). В противоположность этому [24]-аннулен очень нестабильное соединение, разлагающееся на воздухе и имеющее в своем спектре ЯМР только одну широкую линию (химический сдвиг 3,16 м. д.), обусловленную вкладом всех протонов.

Дьюар показал, как теория возмущений МО, развитая в разд. 14.2, может быть применена для оценки стабильности  $\pi$ -электронов циклических углеводородов  $C_{2k}H_{2k}$  по отношению к эквивалентному им линейному полиену ( $CH_2=CH_{2k-2}=CH_2$ ). С учетом соотношения (14.19) можно рассчитать энергию, теряемую при локализации одного  $\pi$ -электрона на атоме углерода в аннулене или на концевом атоме полиена. В обоих случаях остающийся фрагмент представляет собой нечетную альтернантную цепь из  $(2k - 1)$  атомов, причем для нее коэффициенты несвязывающей орбитали равны [из уравнения (9.63)]  $k^{-1/2}$ , 0,  $-k^{-1/2}$ , 0,  $k^{-1/2}$  и т. д. вдоль цепи. Число Дьюара для концевого атома полиена равно  $k^{-1/2}$ , а для атома в молекуле аннулена составляет  $k^{-1/2}[1 + (-1)^{k-1}]$ . Когда  $k$  нечетно, аннулен имеет большее число Дьюара, т. е. для него затрачивается большая энергия на локализацию одного  $\pi$ -электрона, и, следовательно, он имеет большую  $\pi$ -электронную энергию, чем линейный полиен, и, как говорят, более ароматичен. Когда  $k$  четно, большее число Дьюара и, следовательно, большую  $\pi$ -электронную энер-

гию имеет полиен. В этом случае говорят, что аннулен антиароматичен, так как делокализация  $\pi$ -электронов приводит к дестабилизации, т. е. молекула в своем основном состоянии имеет локализованные  $\pi$ -орбитали.

Сделанные выше выводы совпадают с полученными на основе правила Хюккеля, т. е. что нейтральные циклические углеводороды  $C_{2k}H_{2k}$ , где  $k$  нечетно, чрезвычайно стабильны.

#### 14.8. Влияние заместителей

Понятия заместителя и функциональной группы широко применяют в химии, особенно в органической. Так, в бензойной кислоте карбоксильную группу рассматривают как функциональную группу, так как большинство химических реакций, в которых участвует эта кислота, включают карбоксильную группу. В  $p$ -хлорбензойной кислоте атом хлора влияет на относительные скорости многих реакций, протекающих с участием карбоксильной группы, но обычно не влияет на действительный механизм реакции. Поэтому атом хлора рассматривают как заместитель. Было бы естественным, если бы атом хлора оказывал аналогичное влияние на относительные скорости целого ряда реакций, включающих карбоксильную группу. Сравнение влияния одной и той же серии заместителей на относительные скорости ряда довольно близких реакций приводит к так называемым *соотношениям свободной энергии*, из которых наиболее известно уравнение Гаммета. Если сравнить логарифмы скоростей гидролиза эфиров с логарифмом отношения констант диссоциации соответствующих кислот, то найдем, что данные для *мета*- и *пара*-замещенных кислот и эфиров лежат на прямой, в то время как данные для *орто*-замещенных соединений и алифатических кислот и эфиров лежат вне линии. Эта прямая определяется соотношением

$$\lg k_h = \lg K_D + \text{const}, \quad (14.36)$$

где  $k_h$  — константа скорости гидролиза, а  $K_D$  — константа диссоциации. Гаммет предложил использовать константы диссоциации  $m$ - и  $p$ -бензойной кислот в качестве стандартов, так как для них имеется очень много соответствующих данных. Поэтому он определил константу заместителя  $\sigma_i$ , характерную для заместителя  $i$ , при помощи соотношения

$$\sigma_i = \lg K_i - \lg K_0, \quad (14.37)$$

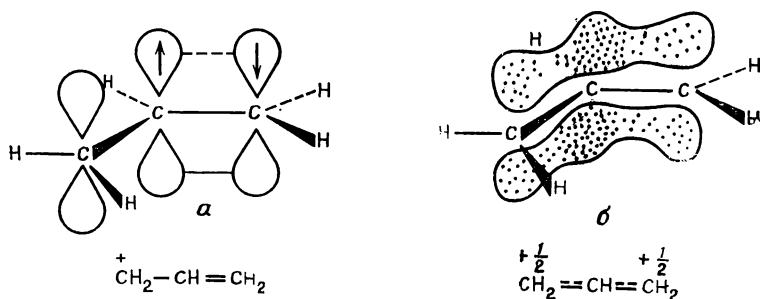
где  $K_0$  — константа диссоциации бензойной кислоты, а  $K_i$  — константа диссоциации соответствующим образом замещенной бензойной кислоты. Уравнение Гаммета имеет вид

$$\lg k_{iI} - \lg k_{0I} = \rho_I \sigma_i, \quad (14.38)$$

где  $k_{ij}$  — константа скорости или равновесия для реакции  $j$ , когда заместителем является  $i$ ,  $k_{0j}$  — константа для незамещенного соединения и  $\rho_j$  — константа реакции для реакции  $j$ . Соответствующие зависимости были получены для очень большого числа реакций. Нельзя, конечно, ожидать идеальной корреляции, и она действительно очень редко наблюдается. Наилучшими являются корреляции, связывающие реакции, включающие функциональные группы в боковой цепи, присоединенной к бензольному кольцу. Плохая корреляция получается тогда, когда имеет место полная делокализация между заместителем и функциональной группой. Попытки улучшить корреляцию привели к тому, что был принят целый набор значений  $\sigma$ , годящихся для конкретных реакций. Важнее всего та особенность проведенного Гамметом анализа, что он связывает два набора данных по свободным энергиям, причем для реакций в растворе определяющими факторами вполне могут оказаться взаимодействия между растворителем и реагентами, а не какое-либо свойство активированного комплекса, которое можно рассчитать исходя только из теорий валентности. Само существование соотношений между свободными энергиями типа уравнения Гаммета показывает, что концепция заместителя имеет твердую эмпирическую основу.

В замещенном алкане связи формально локализованы и влияние заместителя называют *индуктивным эффектом*. Индуктивный эффект есть название, данное смещению электронов, обусловленному разностью электроотрицательностей между заместителем и остатком молекулы. Так, связь, к которой присоединен электроотрицательный заместитель типа атома фтора, будет полярной, причем большая электронная плотность будет на том конце связи, где присоединен атом фтора. Эта полярность обязательно окажет определенное влияние на соседние связи, как через связи, так и через пространство (т. е. чисто электростатическим образом). Удобно разделить заместители на более электроотрицательные, чем углерод, — их называют *притягивающими электроны группами*, и на менее электроотрицательные, их называют *отталкивающими электроны группами*. Эти термины носят лишь относительный характер. Например, метильная группа — отталкиватель электронов, когда она связана с бензольным кольцом. В производных насыщенных алканов индуктивный эффект спадает очень быстро и становится почти пренебрежимым на расстоянии двух атомов углерода.

При переходе к делокализованным связям, т. е. связям, ассоциированным с  $\pi$ -орбиталями, оказывается, что влияние заместителей может распространяться по всей длине делокализованной системы. Существуют два основных типа эффектов: эффекты, обусловленные заместителями с заполненными орбиталями симметрии, позволяющей им взаимодействовать с делокализо-

Рис. 14.27. Взаимодействие  $\text{CH}_2^-$ -группы с этиленом.

*а* — взаимодействия атомных орбиталей (стрелки соответствуют электронам); *б* — распределение электронов в конечном состоянии.

ванной системой; такие заместители называют *донорами*, и эффекты, обусловленные заместителями с низколежащими вакантными орбиталями симметрии, допускающей взаимодействие с делокализованной системой; такие заместители называют *акцепторами*.

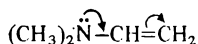
Можно проиллюстрировать влияние донора, рассмотрев этилен, в котором один атом водорода замещен фрагментом  $\text{CH}_2^-$ : это экстремальный случай. Как показывает рис. 14.27, в результате будет получен анион аллила, обладающий тремя молекулярными орбиталями: одной связывающей  $\psi_1$ , одной несвязывающей  $\psi_2$  и одной разрыхляющей  $\psi_3$ . В анионе аллила имеются четыре электрона, которые занимают орбитали  $\psi_1$  и  $\psi_2$ . Из свойств несвязывающих орбиталей нечетных альтернантных углеводородов (разд. 9.4) известно, что электронная плотность на несвязывающей орбитали ограничена атомами, помеченными звездочками, в данном случае концевыми атомами. Таким образом, зарядовое распределение в анионе аллила имеет вид



Экстремальным примером акцептора был бы ион  $\text{CH}_2^+$ ; рассмотрим еще раз этилен, в котором атом водорода замещен этой группой (рис. 14.28). Снова имеем аллильную систему, но теперь только два электрона должны перейти на  $\pi$ -орбитали. Так как известно, что в нейтральной альтернантной системе электронная плотность на каждом атоме равна единице, удаление электрона с несвязывающей орбитали (т. е. от аллильного радикала) приведет к зарядовому распределению в катионе аллила вида  $\text{CH}_2^{+\frac{1}{2}} - \text{CH} - \text{CH}_2^{+\frac{1}{2}}$ .

Ионные заместители  $\text{CH}_2^-$  и  $\text{CH}_2^+$  представляют собой экстремальные примеры доноров и акцепторов. Более типичным

примером донора служит диметиламиногруппа. Если такая группа присоединена по двойной связи, орбиталь ее неподеленной пары будет вести себя как  $\pi$ -орбиталь  $\text{CH}_2^-$  и внесет вклад в молекулярные  $\pi$ -орбитали. Как видно из рис. 14.29, этот вклад будет максимален, если три связи азот — углерод компланарны, так как орбиталь неподеленной пары будет тогда чистой атомной  $p$ -орбиталью, а не гибридом  $s$ - и  $p$ -функций. Взаимодействие рассматриваемого типа приведет к миграции электронов от неподеленной пары азота к атомам углерода, и по аналогии с аллильной системой можно полагать, что электроны сконцентрируются в основном на концевом атоме углерода. Химики-органики следующим образом описывают этот перенос, используя изогнутые стрелки:



Электронные пары изображены так, будто они переносятся от атомов на связи таким образом, что сохраняется стабильный октет электронов (ср. с теорией Льюиса) вокруг всех атомов, принимающих участие в этом процессе. К донорным группам относятся любые заместители с несвязывающими или заполненными молекулярными орбиталями, имеющими правильную симметрию, допускающую взаимодействие с подходящей системой  $\pi$ -орбиталей (например,  $\text{CH}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{N}$ ,  $\text{HO}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  и т. д.).

В то время как экстремальным примером акцепторной группы служит  $\text{CH}_2^+$ , наиболее распространены группы с низлежащими разрыхляющими орбиталями (например,  $\text{O}=\text{C}-$ ,  $\text{N}\equiv\text{C}-$ ,  $\text{O}_2\text{N}-$ ,  $\text{O}_2\text{S}-$  и т. д.). Так как кислород более электроотрицателен, чем углерод, то как связывающая, так и разрыхляющая  $\pi$ -орбитали  $\text{O}=\text{C}-$  имеют более низкую энергию, чем орбитали  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ . Таким образом, в то время, как группа  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  нейтральна, не являясь ни донором, ни акцептором

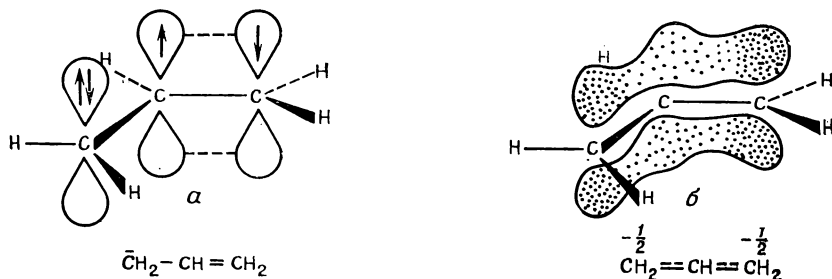


Рис. 14.28. Взаимодействие  $\text{CH}_2^+$ -группы с этиленом.

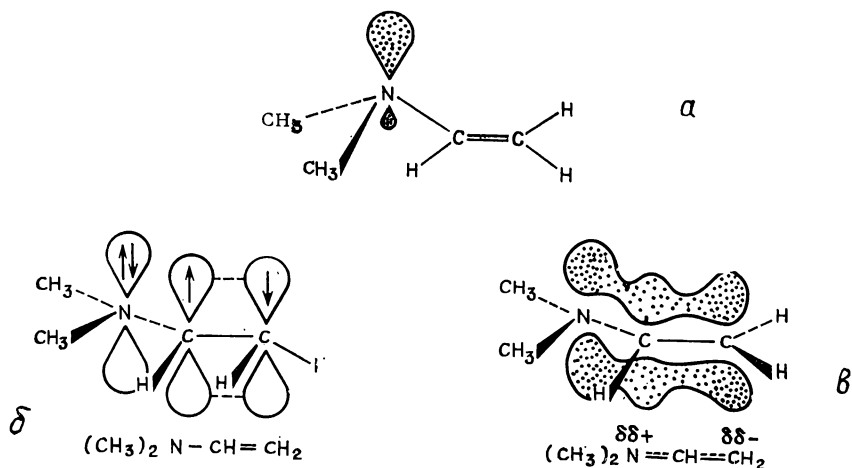


Рис. 14.29. Пирамидальный азот — слабое взаимодействие (а). Атомные орбитали в плоском положении, приводящем к сильному взаимодействию (б). Результирующее  $\pi$ -электронное распределение (в).

при присоединении к ненасыщенным углеводородам, группа  $\text{O}=\text{C}$  — ведет себя как чистый акцептор  $\pi$ -электронов.

В случае амидогруппы имеем донорную группу  $\text{R}_2/\text{N}$ , — присоединенную к карбонилу, представляющему собой акцепторную группу (рис. 14.30). Разность электроотрицательностей азота и кислорода способствует миграции заряда, и, как показывает эксперимент, амидогруппа имеет плоскую геометрию и обладает большим дипольным моментом.

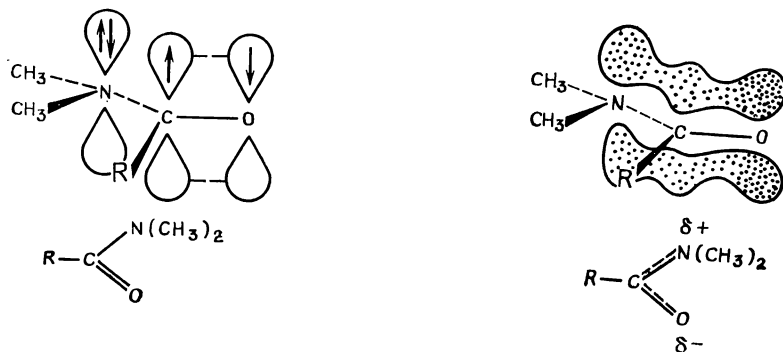


Рис. 14.30. Амидогруппа, образованная донором  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-]$ , присоединенным к акцептору ( $>\text{C}=\text{O}$ ).

Имеет место очень значительный перенос заряда азота к кислороду.

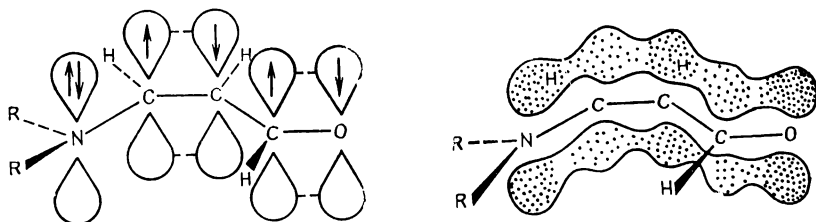
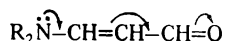
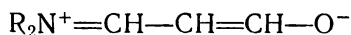


Рис. 14.31. Винильный аналог амида  $R_2N-CH=CH-CHO$ .

Аналогичный перенос заряда будет происходить, если амино- и карбонильная группы не связаны прямо, а соединены через двойную связь (рис. 14.31). В отсутствие гетероатомов это была бы нечетная альтернантная пентадиенильная система, и в анионе отрицательный заряд был бы на атомах (1, 3 и 5), помеченных звездочками (рис. 14.32). Подобным же образом можно описать перенос заряда при помощи изогнутых стрелок, как это принято в органической химии:



Заметим, что если бы имел место полный перенос заряда (что в действительности не так), то все атомы в дипольной молекуле имели бы заполненные валентные оболочки



На языке теории резонанса говорят, что в основное состояние молекулы небольшой вклад вносит дипольная структура.

Способность заместителя к притяжению или отталкиванию электронов определяется его относительной электроотрицательностью и не зависит от его характеристик как донора или акцептора. Атомы галогенов имеют заполненные атомные  $p$ -орбитали, которые могут взаимодействовать с близлежащими молекулярными  $\pi$ -орбиталями (например, в  $Cl-CH=CH_2$ ), так что следует ожидать, что атом хлора будет вести себя как донорная

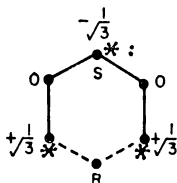


Рис. 14.32. Коэффициенты несвязывающей орбитали пентадиенила.

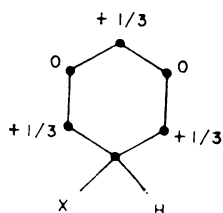


Рис. 14.33. Распределение зарядов в комплексе Уэланда.

группа. В то же время хлор более электроотрицателен, чем углерод, вследствие чего он также ведет себя как притягивающая группа. Такие противоположно направленные влияния часто встречаются в органической химии. Как будет видно в дальнейшем, донорно-акцепторные свойства определяют ориентацию в реакциях присоединения или замещения, в то время как свойства отталкивания или притяжения могут определять относительные скорости реакций.

Выше были рассмотрены реакции ароматического замещения, в которых катион, такой, как  $\text{NO}_2^+$  (или потенциальный катион, как  $\text{SO}_3$ ), присоединяется к бензольному кольцу с образованием промежуточного продукта Уэланда. Хотя промежуточный продукт — это не переходное состояние, он, возможно, по энергии и структуре ближе к активированному комплексу, чем реагенты или конечные продукты. Для промежуточного продукта Уэланда  $\pi$ -электронная система та же, что и в нечетном альтернантном пентадиенильном катионе, и поэтому зарядовое распределение в промежуточном продукте Уэланда будет таким, как показано на рис. 14.33.

Сразу видно, что донорный заместитель в *орто*- или *пара*-положении к месту истинной атаки уменьшит положительные заряды на кольце путем оттягивания заряда к заместителю. Возможно, в растворе оттягивание заряда представляет собой столь же важный фактор в определении хода реакции, как и любой выигрыш в электронной энергии, обусловленный дальнейшей локализацией. С другой стороны, акцепторная группа в *орто*- или *пара*-положении приведет к увеличению заряда на атоме углерода. С учетом этого можно понять *орто*-, *пара*-направляющие и активирующие свойства донорного заместителя и деактивирующие *мета*-направляющие свойства акцепторной группы. Аналогично отталкивающая электроны группа является слабоактивирующей (*орто*-, *пара*-направляющей), а притягивающая электроны группа — слабодеактивирующей (*мета*-направляющей). При противоположных влияниях ориентация всегда определяется донорно-акцепторными свойствами, но если имеет место сильный индуктивный эффект, скорость реакции может опре-



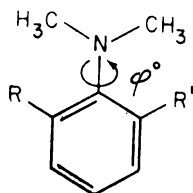


Рис. 14.34. Поворот  $N(CH_3)_2$ -группы вне плоскости кольца под влиянием массивных групп в *орто*-положении.

деляться свойствами отталкивания — притяжения (например, нитрование хлорбензола происходит медленнее, чем бензола, но замещение идет в *орто*- и *пара*-положения).

Свойства отталкивания — притяжения и донорно-акцепторные свойства можно различными способами моделировать в теории Хюккеля. Прежде всего изменения электронной плотности и орбитальной энергии дадут прямые расчеты на основе параметров гетероатомов, описанных в разд. 9.6. В расчеты входят два новых параметра — кулоновский интеграл заместителя ( $\alpha_x$ ) и резонансный интеграл C—X-связи ( $\beta_{cx}$ ).

Чтобы ввести в теорию Хюккеля свойства отталкивания — притяжения, необходимо изменить кулоновский интеграл замещенного атома углерода и, возможно, также более удаленных атомов в цепи.

В теории Хюккеля донорно-акцепторные свойства зависят по крайней мере от *двух* факторов: энергии орбиталей заместителя, обладающих  $\pi$ -симметрией, и величины соответствующего резонансного интеграла. В некоторых молекулах важность этих двух факторов можно оценить отдельно, путем смещения групп заместителей вне плоскости сопряженного углеводорода, так что  $\alpha_x$  остается постоянным, а  $\beta_{cx}$  изменяется, будучи приближенно пропорциональным углу изгиба. Таково, как показано на рис. 14.34, влияние введения больших групп R и R' в *орто*-положение диметиламинозамещенных соединений, причем как ультрафиолетовый спектр, так и химические свойства таких молекул чувствительны к углу  $\varphi$ .

На рис. 14.35 показаны изменения хюккелевских орбитальных энергий анилина в зависимости от угла между плоскостью бензольного кольца и плоскостью  $NH_2$ -группы. Расчеты были проведены с параметрами  $\alpha_N = \alpha + 1,5\beta$ ,  $\beta_{CN} = \beta \cos \varphi$ ,  $\alpha'_C = \alpha + 0,15\beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — стандартные хюккелевские параметры для атомов углерода, а  $\alpha'_C$  — кулоновский интеграл замещенного атома углерода. Для  $\varphi = \pi/2$  единственный фактор, влияющий на орбитали бензола, — это индуктивный эффект, который учтен значением  $\alpha'_C$ , отличным от  $\alpha$ ; когда  $\beta_{CN} = 0$ , нет смешивания между атомной орбиталью азота и молекулярными

орбиталями кольца. Из анализа рис. 14.35 следует, что донорные свойства аминогруппы оказывают гораздо большее влияние на орбитальные энергии, чем индуктивный эффект, однако оба фактора существенно влияют на атомные заряды в кольце. Заряд в *мета*-положении остается в основном неизменным при введении заместителя.

В неэмпирических расчетах трудно провести однозначное разделение индуктивных и донорно-акцепторных характеристик, поскольку ССП-гамилтониан содержит вклады от электронного отталкивания. Поэтому перераспределение электронов в молекуле, обусловленное индуктивным эффектом, будет интерферировать с электронным распределением, обусловленным донорно-

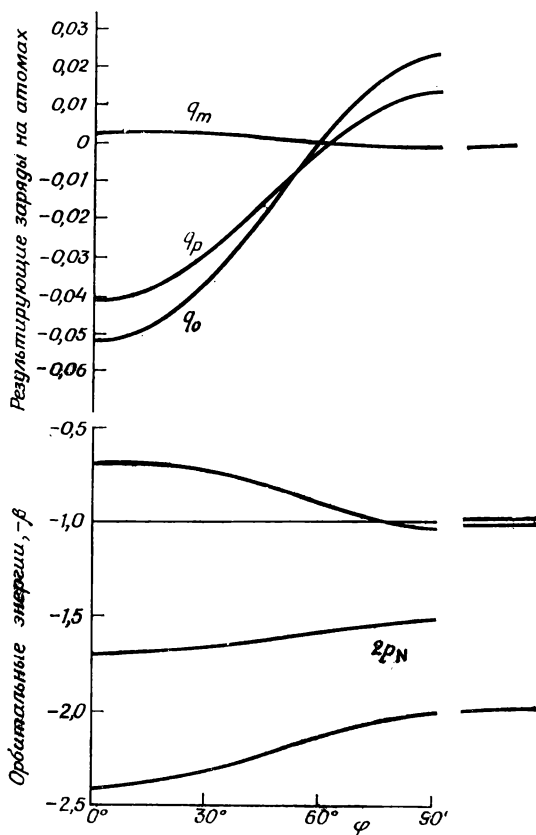


Рис. 14.35. Хюккелевские орбитальные энергии и результирующие заряды на атомах (относительно бензола, уровни и заряды которого показаны справа) для анилина как функции угла поворота  $\varphi$ , показанного на рис. 14.34.

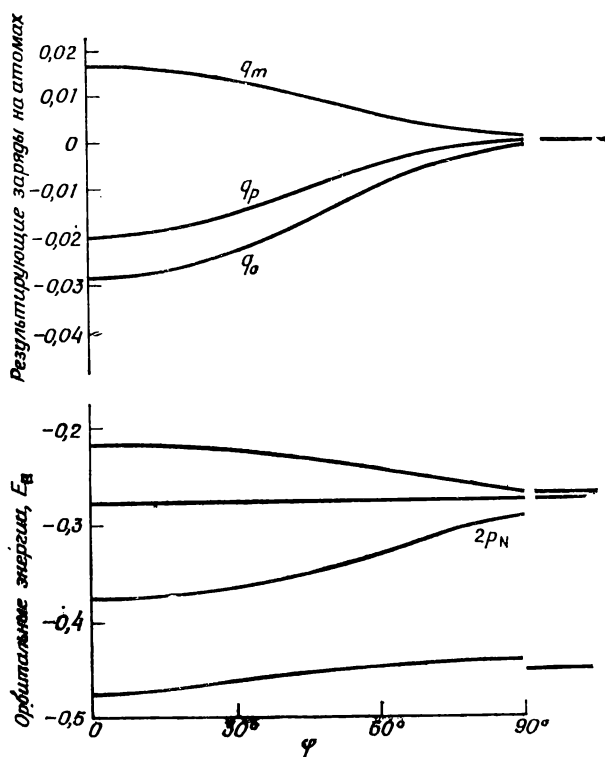


Рис. 14.36. Орбитальные энергии и результирующие заряды на атомах (относительно бензола справа) для анилина как функции угла поворота, найденные на основе неэмпирических расчетов.

акцепторными свойствами. Нельзя, например, ввести влияние донора без того, чтобы в то же время не ввести электростатические поля, которые сами будут приводить к индуктивному эффекту. Но можно провести расчеты, аналогичные хюккелевским в той мере, чтобы видеть, как изменяются энергии и электронные плотности при повороте заместителя. Результаты таких расчетов для анилина приведены на рис. 14.36.

Имеется удовлетворительное и, возможно, даже поразительное согласие между хюккелевскими и неэмпирическими расчетами. Орбитальные энергии проявляют очень сходные тенденции. Изменения зарядов на атоме углерода не столь близки. Важнее всего то, что неэмпирический расчет не показывает тех индуктивных сдвигов для 90°-ной конфигурации, которые дает хюккелевский расчет. В свою очередь хюккелевский расчет не дает

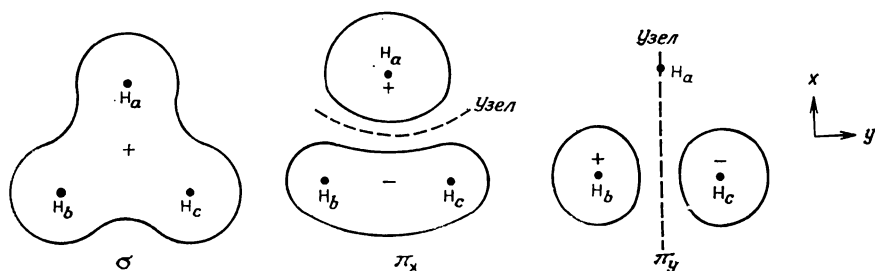


Рис. 14.37. Групповые орбитали атомов водорода в метилзамещенных соединениях, например в толуоле.

того уменьшения заряда в *мета*-положении для  $0^\circ$ -ной конфигурации, которое получается в неэмпирическом расчете.

Выше были определены донорные заместители как группы с заполненными  $\pi$ -орбиталями или несвязывающими атомными орбиталями, симметрия которых такова, что они могут взаимодействовать с  $\pi$ -орбиталями остальной части молекулы. Имеются данные о существовании другого типа слабых доноров, простейший пример которых — метильная группа, присоединенная к сопряженной системе (например, толуол). Из трех орбиталей атомов водорода метильной группы можно образовать групповые орбитали вида [ср. с формулой (8.16)]

$$\begin{aligned}\sigma &= (h_a + h_b + h_c), \\ \pi(x) &= (h_a - \frac{1}{2}h_b - \frac{1}{2}h_c), \\ \pi(y) &= (h_b - h_c).\end{aligned}$$

Эти групповые орбитали показаны на рис. 14.37.  $\sigma$ -Орбиталь симметрична по отношению к оси  $C-C_6H_5$  и может взаимодействовать с остатком молекулы только с образованием орбиталей  $\sigma$ -типа.  $\pi(x)$ -Орбиталь, очевидно, подобна обычной  $\pi$ -орбитали. Поэтому группу  $H_3$  можно представить как псевдоатом,  $\pi$ -орбиталь которого может участвовать в сопряжении с бензольным кольцом.  $\pi(y)$ -Орбиталь соответствует орбитали  $\pi$ -типа, направленной под прямым углом к  $\pi(x)$ , и поэтому может взаимодействовать с атомными  $p\pi(x)$ -орбиталями тройной связи, как в соединении  $H_3 \equiv C-C \equiv C-H$ .

Сверхсопряжение, как называют этот тип взаимодействия, не ограничено только метильной группой. Любая группа, имеющая орбитали с компонентами  $\pi$ -симметрии, может в принципе продолжить область сопряжения ненасыщенной системы. Так, углеводородные орбитали *трет*-бутильной группы можно скомби-

нирывать в те же типы симметрии, что и водородные орбитали метильной группы. Как химические, так и спектроскопические данные подтверждают вывод о том, что метильная группа представляет собой слабый донор, как следует из проведенного выше рассмотрения сверхсопряжения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Murrell J. N., Harget A. J., Semi-Empirical SCF Theory, Wiley-Interscience, London, 1972.*

## Межмолекулярные силы

### 15.1. Вандерваальсовы силы

В данной главе будет обсужден ряд вопросов, объединяемых понятием *слабые химические связи*. Между слабой и сильной связями нет четкой границы, так же как нет четкой границы между ионной и ковалентной связями. Таким образом, хотя можно точно определить эти понятия как предельные случаи химической связи, истинная связь может оказаться чем-то средним между этими крайними случаями.

Для грубой оценки предположим, что любая связь с энергией менее  $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  — слабая, и будем отличать такую связь от типичных ионных или ковалентных связей, энергия которых  $> 200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Обычно слабые связи — это связи, образованные между системами, которые порознь химически стабильны.

Все атомы и молекулы в условиях достаточно низких температур и (или) высоких давлений образуют жидкую, а затем и твердую фазы. Труднее всего сконденсировать гелий, но и он превращается в жидкость при  $4,2 \text{ К}$ . Отсюда следует, что должны существовать силы, удерживающие вместе даже атомы благородных газов или неполярные молекулы при низких температурах. Эти силы называют *вандерваальсовыми*.

До развития современной квантовой механики наиболее успешная теория сил Ван-дер-Ваальса основывалась на модели электростатического взаимодействия диполей. Два диполя, разделенные расстоянием  $R$ , обладают энергией взаимодействия, которая пропорциональна  $R^{-3}$  (или сила пропорциональна  $R^{-4}$ ). Эта энергия, кроме того, зависит от углов, которые диполи образуют между собой и с вектором расстояния  $\mathbf{R}$  между ними. Наиболее компактно это можно представить в векторных обозначениях \*

$$E_{\text{DD}} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3} - \frac{3(\mu_1 \mathbf{R}) \cdot (\mu_2 \mathbf{R})}{R^5}. \quad (15.1)$$

На рис. 15.1 показаны две притягивательные и две отталкивательные конфигурации для пары диполей. Средняя энергия

\* Скалярное произведение двух векторов  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{B}$  записывают как  $\mathbf{AB}$ ; оно равно  $AB \cos \phi$ , где  $A$  и  $B$  — абсолютные величины двух векторов, а  $\phi$  — угол между ними.

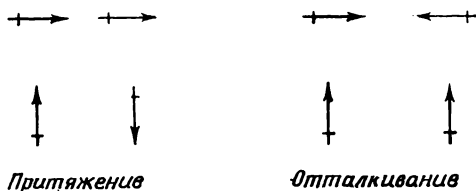


Рис. 15.1. Притягивательная и отталкивательная конфигурации двух диполей.

взаимодействия между вращающимися молекулами, обладающими дипольными моментами, получается усреднением каждой ориентации с вероятностным множителем Больцмана  $\exp(-E_{DD}/kT)$ . Это приводит к тому, что средняя энергия притяжения пропорциональна  $R^{-6}T^{-1}$ . Ранние исследования давали определенное экспериментальное подтверждение этому результату. Ясно, однако, что такая теория не в состоянии объяснить силы между атомами благородных газов или между молекулами, не обладающими дипольным моментом.

Близко следуя гайтлер-лондоновской теории молекулы водорода (гл. 13), Уонг рассчитал энергию взаимодействия двух атомов водорода на больших расстояниях путем включения члена, учитывающего притяжение между *мгновенным* диполем одного атома и *индуцированным* диполем другого атома, обусловленным в свою очередь электрическим полем мгновенного диполя. Эту энергию теперь называют *дисперсионной энергией*, а силу притяжения, которая за нее ответственна, *дисперсионной силой*.

Строгое и исчерпывающее рассмотрение дисперсионной энергии было дано Лондоном в 1930 г. путем применения уравнений теории возмущений второго порядка (11.27). Однако и картина, предложенная в работе Уонга, дает качественно приемлемую модель.

Несмотря на то что усредненный по времени дипольный момент атома благородного газа (или неполярной молекулы) равен нулю, можно предположить, что для любого мгновения центр электронной плотности не совпадает с ядром, так что система обладает мгновенным дипольным моментом  $\mu_{\text{мгн}}(t)$ . Электростатическое поле, обусловленное этим диполем, пропорционально  $\mu_{\text{мгн}}(t)R^{-3}$ . Электроны в близлежащем атоме под влиянием этого поля смещаются относительно ядра, индуцируя дипольный момент.

$$\mu_{\text{инд}}(t) \sim \mu_{\text{мгн}}(t) R^{-3}. \quad (15.2)$$

Возникает энергия взаимодействия между  $\mu_{\text{мгн}}$  и  $\mu_{\text{инд}}$ , которая, согласно (15.1), равна

$$E_{DD}(t) = \frac{\mu_{\text{мгн}}(t) \cdot \mu_{\text{инд}}(t)}{R^3} - \frac{3(\mu_{\text{мгн}}(t) \cdot \mathbf{R})(\mu_{\text{инд}}(t) \cdot \mathbf{R})}{R^5}. \quad (15.3)$$

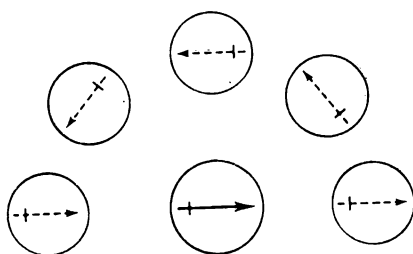


Рис. 15.2. Взаимодействие между мгновенным диполем (полужирная стрелка) и индуцированными диполями (штриховые стрелки).

Ввиду того что  $\mu_{\text{инд}}(t)$  пропорционально  $R^{-3}$ , величина  $E_{\text{ДД}}(t)$  пропорциональна  $R^{-6}$ . Важно отметить, что направление  $\mu_{\text{инд}}(t)$  всегда таково, что величина  $E_{\text{ДД}}(t)$  отрицательна (соответствует притяжению) для всех ориентаций  $\mu_{\text{МГН}}(t)$ . Это качественно видно из рис. 15.2. Среднее по времени от  $E_{\text{ДД}}(t)$ , т. е. дисперсионная энергия, не равна нулю и пропорциональна  $R^{-6}$ . Следует отметить, что эта энергия не зависит от температуры в отличие от усредненной по вращениям энергии взаимодействия постоянных диполей.

Величина дисперсионной энергии зависит от  $\alpha$  и  $\mu_{\text{МГН}}(t)$ . Поскольку  $\mu_{\text{МГН}}$  само связано с  $\alpha$  (чем более поляризуем атом, тем более вероятно, что в любой момент времени он будет иметь большое значение  $\mu_{\text{МГН}}$ ), дисперсионная энергия пропорциональна произведению поляризуемостей двух атомов.

Выражение, полученное Лондоном для дисперсионной энергии взаимодействия между *тождественными* атомами или молекулами, имеет вид

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{R^6}, \quad (15.4)$$

где  $I$  — потенциал ионизации. Однако при выводе этого выражения были сделаны столь существенные приближения, что теперь более принято представлять дисперсионную энергию в виде

$$E_{\text{дисп}} = -C_6 R^{-6}. \quad (15.5)$$

Значения  $C$ , установленные эмпирически или при помощи расчетов, известны для многих систем. Некоторые наиболее важные значения приведены в табл. 15.1.

При рассмотрении поляризуемости атома на основе теории возмущений влияние электрического поля сводится к перемешиванию атомных орбиталей, квантовые числа  $l$  которых отличаются на единицу. Так,  $s$ -орбитали будут смешиваться с  $p$ -орбиталями,  $p$ -орбитали будут смешиваться с  $s$ - и  $d$ -орбиталями и т. д. Из выражения (11.20) видно, что две орбитали будут



Таблица 15.1

Некоторые значения  $C_6^{AB}$  в атомных единицах [1]

$\begin{matrix} B \\ A \end{matrix}$	H	He	Ne	Li	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
H	6,50	2,83	5,6	67	8,7	21	30
He	2,83	1,47	3,0	22	4,1	10	14
Ne	5,6	3,0	6,3	42	8,2	21	29
Li	67	22	42	1390	83	180	290
H <sub>2</sub>	8,7	4,1	8,2	83	13	30	43
N <sub>2</sub>	21	10	21	180	30	73	100
CH <sub>4</sub>	30	14	29	290	43	100	150

сильно смешиваться, если разность энергий между ними мала. Например, причина большого значения  $C_6$  для взаимодействий с участием Li состоит в том, что Li — легко поляризуемый атом, а это в свою очередь обусловлено низкой энергией  $2s \rightarrow 2p$  промотирования. В противоположность этому благородные газы обладают очень малой поляризуемостью, поскольку их наименьшие  $s \rightarrow p$ - или  $p \rightarrow s$ -переходы происходят с увеличением главного квантового числа и, следовательно, требуют большой энергии.

Двухатомная молекула, например, обычно более поляризуема вдоль межъядерной оси, чем в перпендикулярном к ней направлении. Отсюда следует, что коэффициент  $C_6$  между двумя молекулами или между атомом и молекулой будет зависеть от взаимной ориентации двух систем. В настоящее время имеется мало количественно информации относительно этой ориентационной зависимости, и значения  $C_6$ , приведенные для молекул в табл. 15.1, следует понимать как вращательные средние от истинных  $C_6$ -параметров.

Хотя дисперсионное взаимодействие весьма быстро спадает с увеличением межъядерного расстояния (как  $R^{-6}$ ), что все же называют *дальнодействующим взаимодействием*. Это делают для того, чтобы отличить его от валентных взаимодействий, которые зависят от перекрывания орбиталей и понижаются с увеличением  $R$  экспоненциально [и, следовательно, намного быстрее, чем  $R^{-6}$ ; см. выражения (6.25) и (6.26) и рис. 6.2]. Кривая потенциальной энергии взаимодействия двух атомов благородных газов имеет минимум на расстояниях, где дисперсионная сила притяжения точно уравновешивается силой отталкивания, обусловленной перекрыванием замкнутых электронных оболочек. Эту силу обычно называют *обменным отталкиванием*, она становится значительной тогда, когда имеется достаточное перекрывание двух наборов атомных орбиталей, так что существует большая вероятность обмена между двумя атомами.

Обменное отталкивание в равной мере легко рассчитать как простым методом молекулярных орбиталей, так и на основе метода валентных схем. Фактически, как можно видеть на конкретном примере  $\text{He}_2$ , для пары атомов благородных газов волновые функции в этих двух описанных тождественны.

Применяя для  $\text{He}_2$  описание на основе метода молекулярных орбиталей, поместим четыре электрона на связывающую ( $1\sigma_g$ ) и разрыхляющую ( $1\sigma_u$ ) молекулярные орбитали, волновые функции которых определяются выражениями (6.18) и (6.19). При пренебрежении нормировочными множителями эти волновые функции имеют вид

$$1\sigma_g = \varphi_a + \varphi_b \text{ и } 1\sigma_u = \varphi_a - \varphi_b. \quad (15.6)$$

Волновая функция основного состояния  $\text{He}_2$  есть поэтому слейтеровский детерминант (8.9), построенный из четырех спин-орбиталей  $1\sigma_g\alpha$ ,  $1\sigma_g\beta$ ,  $1\sigma_u\alpha$  и  $1\sigma_u\beta$ .

Можно преобразовать орбитали (15.6) в эквивалентные орбитали, как это описано в разд. 8.2, и проиллюстрировано уравнением (8.11). Очевидно, это эквивалентные орбитали равны

$$\frac{1}{2}(1\sigma_g + 1\sigma_u) = \varphi_a \text{ и } \frac{1}{2}(1\sigma_g - 1\sigma_u) = \varphi_b, \quad (15.7)$$

т. е. просто представляют собой  $1s$ -орбитали двух атомов. Таким образом, тождественную волновую функцию можно образовать как слейтеровский детерминант, в котором четыре электрона находятся на спин-орбиталях  $\varphi_a\alpha$ ,  $\varphi_a\beta$ ,  $\varphi_b\alpha$  и  $\varphi_b\beta$ . Однако такая функция есть просто волновая функция метода валентных схем для  $\text{He}_2$  — антисимметризованное произведение волновых функций двух атомов гелия. Так как эти волновые функции идентичны, должна быть идентична и любая величина, которая будет рассчитана с их помощью.

Обменное отталкивание между системами с замкнутыми оболочками весьма сходно с отталкиванием, полученным для триплетного состояния  $\text{H}_2$  [выражение (13.21) с отрицательным знаком и рис. 13.1]. Причина заключается в том, что оба они обусловлены обменом электронами между спин-орбиталями, имеющими *одинаковый* спин.

В пределе нулевого межъядерного расстояния, обычно называемом *пределом объединенного атома*, триплетная волновая функция  $\text{H}_2$  [получаемая умножением  $\Psi_-$  из (13.2) на одну из спиновых функций (13.6)] противоречила бы принципу Паули, так как два электрона находились бы практически на одной и той же спин-орбитали. Качественно можно связать обменное отталкивание с этой тенденцией противоречить принципу Паули.

На рис. 15.3 показаны результаты точных расчетов дисперсионной энергии притяжения и отталкивательного обменного члена

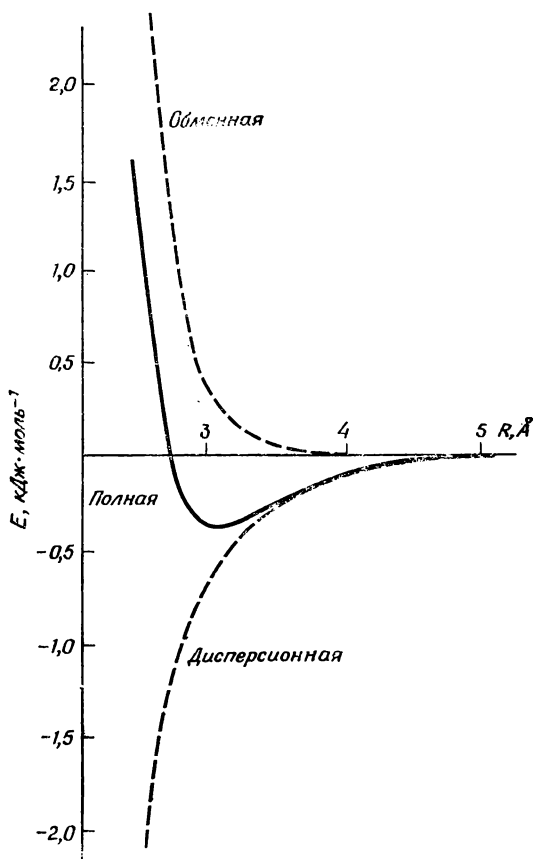


Рис. 15.3. Рассчитанные обменная и дисперсионная энергии для  $\text{Ne}_2$ . Небольшая кулоновская энергия включена в обменный член [2].

для  $\text{Ne}_2$ . Минимум в полном потенциале возникает тогда, когда абсолютные величины наклонов этих двух кривых равны и противоположны по знаку, причем значение  $R$  в этой точке называют *вандерваальсовым расстоянием*. Видно, что глубина минимума при вандерваальсовом расстоянии почти равна притягивательной части потенциала. Это обусловлено тем, что отталкивательная часть, когда она становится существенной, растет очень быстро.

Вандерваальсово расстояние можно весьма точно рассчитать для простых атомов или определить экспериментально рядом способов. Так, рентгеновские исследования кристаллической структуры дают наименьшие расстояния между атомами в *раз-*

ных молекулах, которые можно принять за вандерваальсовы расстояния для атомов.

Исходя из имеющихся данных по вандерваальсовым расстояниям, можно построить таблицу вандерваальсовых радиусов, таких, что сумма радиусов двух атомов близка к вандерваальсову расстоянию для пары. Некоторые из этих радиусов приведены в табл. 4.7. Для тех атомов, для которых возможно определение как ковалентных, так и вандерваальсовых радиусов, видно, что вандерваальсов радиус гораздо больше ковалентного. Это обусловлено тем, что при вандерваальсовых взаимодействиях отсутствуют силы притяжения, зависящие от перекрывания орбиталей на разных атомах.

## 15.2. Стерические силы

В некоторых молекулярных конфигурациях атомы, не связанные между собой химической связью, сближаются на расстояние, меньшее суммы их вандерваальсовых радиусов. На таких расстояниях два атома будут находиться в отталкивательной области вандерваальсова взаимодействия, и химики связывают с большими, чем обычно, энергиями таких конфигураций понятие *стерического отталкивания*.

В качестве примера рассмотрим энергию активации реакции  $S_N2$  замещения



Эта реакция протекает через переходное состояние, в котором атом углерода окружен пятью соседями и для которого связи расположены приблизительно так, как в тригональной бипирамиде (рис. 15.4). Скорость рассматриваемой реакции для различных групп R, по-видимому, в основном определяется размером группы. Так, относительные реакционные способности бромидов ( $Y = Br$ ) для атаки  $I^-$  показаны в табл. 15.2.

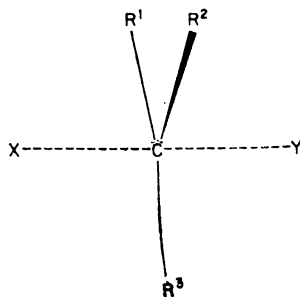


Рис. 15.4. Переходное состояние для реакции  $S_N2$ -замещения на насыщенном атоме углерода.

Анализируя данные табл. 15.2, можно использовать альтернативную интерпретацию фактов, а именно что группа  $\text{CH}_3$  посредством индуктивного эффекта стабилизирует реагент больше, чем переходное состояние. Действительно, часто трудно отделить стерический эффект от других видов влияния заместителей. Однако в данном случае можно исключить возможность того,

Таблица 15.2

Относительные скорости  $S_N2$ -реакции  $\text{I}^- + \text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CBr} \rightarrow \text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Cl} + \text{Br}^-$

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Относительная скорость
H	H	H	150
H	H	$\text{CH}_3$	1
H	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	0,01
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	0,001

что нестерические факторы важны, заметив, что замена  $\text{CH}_3$  на  $\text{CF}_3$  оказывает сравнительно небольшое влияние на скорость реакции. Вандерваальсовы радиусы для этих групп близки, но индуктивные эффекты для них имеют противоположный знак. Кроме того, замена  $\text{CH}_3$  гораздо более громоздкой алкильной группой, такой как *трет*-бутил, приводит к дальнейшему большому уменьшению скорости реакции, в то время как индуктивные эффекты для этих двух групп должны быть очень близки.

Стерическое отталкивание в молекуле можно рассчитать при помощи эмпирических потенциальных функций. Одна из наиболее употребительных имеет вид

$$V_{\text{ХУ}}(R) = -C_6 R^{-6} + A \exp(-bR), \quad (15.9)$$

где первый член описывает дисперсионную энергию притяжения (15.5), а второй — обменное отталкивание. С такой функцией ( $C_6 = 3,573$ ,  $A = 10,51$ ,  $b = 2,16$  ат. ед.) было, например, рассчитано влияние отталкивания между ортоводородами на гео-

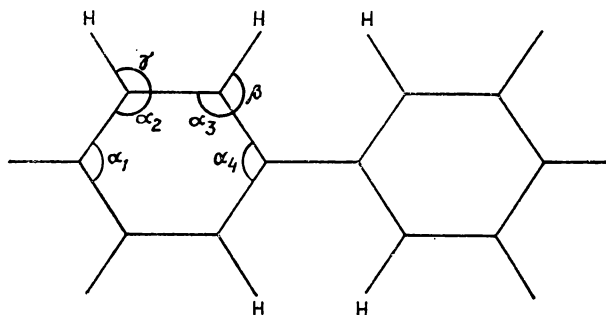


Рис. 15.5. Геометрия бифенила (см. табл. 15.3).

метрию бифенила. Известно, что в кристаллическом состоянии эта молекула имеет плоскую структуру, однако снятие стерического отталкивания проявляется не только в искажении угла  $\beta$  (рис. 15.5), но также в небольших изменениях геометрии остальной части молекулы, как это показано в табл. 15.3. Найдено, что окончательная энергия стерического отталкивания после перестройки молекулярной геометрии составляет 15 кДж·моль<sup>-1</sup>. Для молекулы в растворе это напряжение снимается при переходе от плоской конфигурации к конфигурации двух колец с углом между кольцами 42°; в кристалле это невозможно вследствие решеточных сил, действующих между молекулой и ее соседями.

Таблица 15.3

Рассчитанные изменения углов между связями в плоской конфигурации бифенила, обусловленные снятием стерического напряжения между атомами водорода в орто-положениях [3]

Угол (рис. 15.5)	
$\alpha_1$	—0,73°
$\alpha_2$	0,37°
$\alpha_3$	0,98°
$\alpha_4$	—1,94°
$\beta$	2,33°
$\gamma$	—0,32°

### 15.3. Донорно-акцепторные комплексы и дативная связь

Существует многочисленное семейство молекулярных комплексов, энергия связи которых больше энергии, обычно ассоциируемой с вандерваальсовыми силами. Как правило, эти комплексы образуются между молекулой, обладающей свойством легко отдавать электроны (донор электронов или льюисово основание), и другой молекулой, которая охотно принимает электроны (акцептор электронов или льюисова кислота). Такие комплексы называют *донорно-акцепторными комплексами или комплексами с переносом заряда*.

Донорно-акцепторные комплексы интересны тем, что связь, удерживающая его компоненты, обладает свойствами, заставляющими предположить, что она по своему характеру промежуточна между ковалентной и вандерваальсовой связями. Кроме того, эти комплексы часто обладают интересными физическими свойствами, такими, как яркая окраска или свойство быть полупроводником в твердом состоянии.

В теории валентности Льюиса был выделен специальный класс ковалентных связей, для которых два электрона поступают от одного атома. Такие связи были названы *координационными*, ввиду того, что они имеют отношение к структуре координационных соединений переходных металлов, теория которой была развита Вернером.

В химических формулах обычно принято обозначать координационную связь стрелкой направленной от атома — донора. Так, комплекс между  $\text{BH}_3$  и  $\text{NH}_3$  обозначают как



причем переданные электроны поступают из орбитали неподеленной пары  $\text{NH}_3$ . Альтернативная структура, согласующаяся с валентностями атомов, имеет вид



Как  $\text{B}^-$ , так и  $\text{N}^+$  изоэлектронны углероду, и, следовательно, перенеся электрон от азота к бору, получим структуру, эквивалентную структуре этана. Схему (15.11) часто называют *дативной структурой молекулы*, а связь — *дативной связью* (термин *дативная* происходит от латинского слова «давать»).

Рассмотрение координационной связи на основе метода молекулярных орбиталей не требует введения каких-либо новых понятий. Неэмпирические расчеты были проведены для  $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ , молекулы, которую можно сопоставить с изоэлектронной ей ковалентной молекулой этана [4]. Расчет энергии диссоциации на  $\text{BH}_3$  и  $\text{NH}_3$  дает значение  $123 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что составляет одну треть энергии диссоциации этана на два метильных радикала. Силовая постоянная для валентного колебания  $\text{B}-\text{N}$  равна половине силовой постоянной для связи  $\text{C}-\text{C}$ . Рассчитанный дипольный момент комплекса велик (5,7 Д), что связано с переносом примерно половины заряда электрона от аммиака к борану.

Сопоставим теперь данное выше описание на основе метода молекулярных орбиталей с качественным описанием на языке метода валентных схем. К сожалению, не было предпринято неэмпирических расчетов по методу валентных схем, которые позволили бы провести более подробное сопоставление. Качественная картина валентных схем образует основу малликовенской трактовки донорно-акцепторных комплексов, широко применявшуюся с момента ее введения в 1950 г.

Волновые функции в методе валентных схем для пирамидальных структур  $\text{NH}_3$  и  $\text{BH}_3$  должны исходить из гибризованного базиса для атомов азота и бора (приблизительно  $sp^3$ -гибридов), причем в каждом случае три из этих функций следует скомбинировать с водородными  $1s$ -орбиталями с образованием трех двухэлектронных связей. При этом на каждой молекуле

останется по одному  $sp^3$ -гибриду, который не участвует в образовании связей с атомами водорода. В случае  $NH_3$  на этой орбитали будут находиться два электрона (орбиталь неподеленной пары), а в случае  $BH_3$  она будет пуста.

Волновые функции в методе валентных схем образуются путем размещения электронов по атомным или гибридным орбиталам и спаривания их спинов таким образом, чтобы получить функции правильного спинового типа. Будем игнорировать электроны, образующие  $NH$ - и  $BH$ -связи, так как их волновые функции будут одними и теми же для всех рассматриваемых структур.

Остается еще разместить электроны на гибридной орбитали неподеленной пары азота и эквивалентной ей орбитали бора, которым припишем волновые функции  $\phi_d$  и  $\phi_a$  соответственно. На очень больших расстояниях  $B-N$  наименьшей энергией будет обладать структура, в которой оба электрона находятся на гибридной орбитали азота, поскольку она отвечает основным состояниям изолированных молекул. Это состояние было названо *несвязывающим*; оно имеет волновую функцию

$$\Psi_1 = (D, A) = \phi_d(1) \phi_d(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (15.12)$$

где  $D$  — донор электронов ( $NH_3$ ) и  $A$  — акцептор электронов ( $BH_3$ ).

Волновую функцию, соответствующую структуре (15.11), можно получить переносом одного электрона с орбитали  $\phi_d$  на орбиталь  $\phi_a$  и образованием гайтлер-лондоновского произведения [формула (13.7)]

$$\Psi_2(D^+ - A^-) = [\phi_d(1) \phi_a(2) + \phi_a(1) \phi_d(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)], \quad (15.13)$$

Еще одно состояние можно получить переносом двух электронов с  $\phi_d$  на  $\phi_a$ , что даст дважды ионное состояние, однако оно будет иметь очень высокую энергию и им можно пренебречь.

В качестве уточненной волновой функции молекулы можно взять линейную комбинацию несвязывающей и дативной структур и применить вариационный принцип для нахождения коэффициентов

$$\Psi = c_1 \Psi_1(D, A) + c_2 \Psi_2(D^+ - A^-). \quad (15.14)$$

Даже без точных расчетов можно дать качественное описание хода изменения энергий двух компонент волновой функции (adiaбатических кривых) и полной энергии в зависимости от расстояния между донором и акцептором. Прежде всего при бесконечном расстоянии между системами  $D$  и  $A$  дативное состояние будет иметь энергию, превышающую энергию несвязывающего



состояния на величину, равную энергии, необходимой для отрыва электрона с  $\phi_d$  (представляющей собой потенциал ионизации аммиака), минус энергия, выделяемая при добавлении электрона на  $\phi_a$  (представляющая собой сродство к электрону акцептора)\*. Потенциал ионизации  $\text{NH}_3$  равен  $980 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а сродство к электрону  $\text{BH}_3$  должно быть  $\sim 200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Следовательно, дативное состояние будет по энергии выше, чем несвязывающее, на  $\sim 800 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Однако с уменьшением расстояния В—N энергия дативного состояния по отношению к несвязывающему состоянию будет снижаться вследствие кулоновского притяжения между зарядами, которое составляет  $-1389/R(\text{\AA}) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Описанная ситуация во многом подобна ситуации для ионных молекул (см., в частности, обсуждение  $\text{LiF}$ , приведенное в разд. 6.7). Главное отличие состоит в том, что разность между потенциалом ионизации и сродством к электрону намного больше, чем в случае галогенидов щелочных металлов, так что при равновесном расстоянии ионное состояние может все еще иметь большую энергию, чем несвязывающее состояние. Второе отличие заключается в том, что для неионного состояния отсутствует ковалентное притяжение, так как оба электрона находятся на одной орбитали, так что потенциальная кривая для несвязывающей структуры будет отталкивательной или, самое большее, будет иметь неглубокий минимум.

Взаимодействие между несвязывающей и дативной структурами можно проанализировать прежде всего путем расчета интеграла перекрывания между ними. Можно игнорировать спин-овые части волновых функций, так как они одни и те же для (15.12) и (15.13). Поэтому интеграл перекрывания равен

$$\begin{aligned} S_{12} &= \int \phi_d(1) \phi_d(2) [\phi_d(1) \phi_a(2) + \phi_a(1) \phi_d(2)] dv_1 dv_2 = \\ &= \int \phi_d^2(1) dv_1 \int \phi_d(2) \phi_a(2) dv_2 + \\ &+ \int \phi_d^2(2) dv_2 \int \phi_d(1) \phi_a(1) dv_1 = 2S_{da}, \end{aligned} \quad (15.15)$$

где  $S_{da}$  — интеграл перекрывания между гибридными орбиталями донора и акцептора (они обе предполагаются нормированными). Величина  $S_{da}$  экспоненциально растет с уменьшением расстояния В—N.

---

\*  $\text{BH}_3$  почти определенно плоская молекула, хотя ее электронные спектры, которые могли бы это подтвердить, не удалось наблюдать. В комплексе  $\text{BH}_3$ , подобно  $\text{NH}_3$ , пирамидальна. В данных расчетах интересно сродство к электрону именно для пирамидальной формы.

Следуя приведенным выше аргументам (см., например, гл. 6), и, более конкретно, если применить формулу Малликена (9.74), гамильтониановский интеграл окажется приближенно пропорциональным интегралу перекрывания. В результате вариационного расчета [ср. с уравнениями (6.64)—(6.66)] получим поверхности потенциальной энергии для результирующих состояний, качественно имеющие вид, показанный на рис. 15.6. Приведены два случая. На рис. 15.6, *а* разность  $I_D - A_A$  велика и диабатические кривые не пересекаются, а на рис. 15.6, *б* разность  $I_D - A_A$  меньше и кривые пересекаются.

Степень переноса электрона в комплексе определяется отношением весов дативной и несвязывающей структур в основном состоянии, т. е. величиной  $c_2^2/c_1^2$ . Для случая  $\text{ВН}_3 \cdot \text{NH}_3$  количественный расчет по методу молекулярных орбиталей показывает, что это отношение приближенно равно единице.

Несмотря на то что обсуждаемый конкретный комплекс  $\text{ВН}_3 \cdot \text{NH}_3$  обладает, пожалуй, слишком сильной связью, чтобы его включение в данную главу было оправданным, он послужил примером для сопоставления неэмпирического подхода, основанного на методе молекулярных орбиталей, и качественного подхода, базирующегося на методе валентных схем. Хотя расчеты по методу валентных схем трудно осуществить на количественном уровне, они обладают тем большим преимуществом, что непосредственно связывают свойства комплекса с определенны-

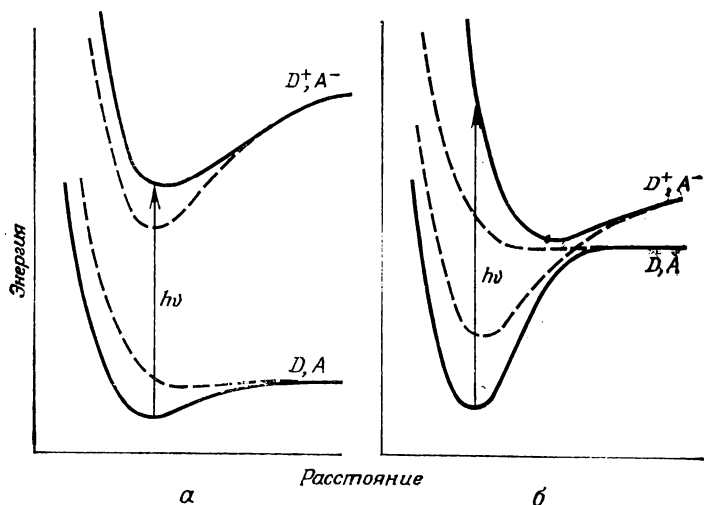


Рис. 15.6. Диабатические (— — —) и адиабатические (————) кривые потенциальной энергии для донорно-акцепторных комплексов.

*а* —  $I_D - A_A$  велико; *б* —  $I_D - A_A$  мало.

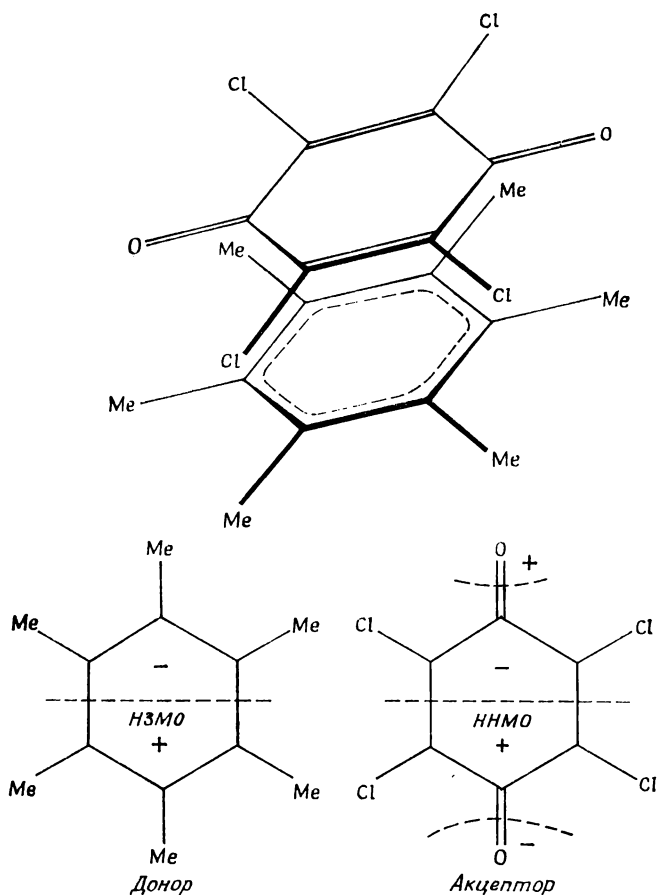


Рис. 15.7. Структура комплекса гексаметиленбензол-тетрахлорхинон и узловые свойства  $\pi$ -орбиталей донора и акцептора.

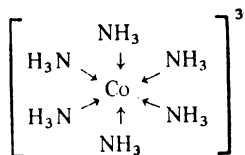
ми свойствами компонент. Они также дают объяснение, почему такие комплексы часто ярко окрашены.

Комплекс  $\text{Bn}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3$  не окрашен, поскольку взаимодействие между несвязывающей и дативной структурами настолько велико, что электронный переход между двумя результирующими состояниями (указанный на рис. 15.6 стрелками) может быть индуцирован только ультрафиолетовым излучением. Для слабых комплексов, образующихся между органическими донорами и акцепторами, разность энергий между двумя состояниями много меньше. Так, гексаметиленбензол (ГМБ) в качестве донора и тетрахлорхинон (ТХХ) в качестве акцептора образуют сандвиче-

вый комплекс, геометрия которого в общих чертах приведена на рис. 15.7. Этот комплекс окрашен в красный цвет. В противоположность этому одна из его компонент бесцветна (ГМБ) другая окрашена в бледно-желтый цвет (ТХХ).

Теория донорно-акцепторных комплексов Малликена, учитывающая резонанс двух состояний, следует подходу, описанному выше для  $\text{ВН}_3 \cdot \text{NH}_3$ , с тем исключением, что орбитали донора и акцептора не связаны с конкретными атомными или гибридными орбиталями какого-либо одного атома, а могут быть молекулярными орбиталями двух компонент. Например, как наивысшая заполненная молекулярная орбиталь ГМБ, так и наинизшая незаполненная молекулярная орбиталь ТХХ представляют собой молекулярные  $\pi$ -орбитали, узловые свойства которых отражены на рис. 15.7. Эти две орбитали играют роль донорной и акцепторной орбиталей комплекса, причем ясно, что интеграл перекрывания оптимален для сэндвичевой структуры комплекса.

Для слабых комплексов отношение  $c_2/c_1$  мало для основного состояния и велико для возбужденного, т. е. основное состояние почти полностью описывается несвязывающей волновой функцией, а возбужденное состояние — почти полностью дативной волновой функцией. Поэтому переход из основного состояния в возбужденное сопровождается почти полным переносом одного электрона от донора к акцептору, а возникающая спектроскопическая полоса поглощения называется *полосой переноса электрона*, или *полосой переноса заряда*. Такие полосы обычно имеются также в электронных спектрах комплексов переходных металлов, таких, как



Энергии связи некоторых донорно-акцепторных комплексов могут быть столь малы, что они не превышают вандерваальсовой энергии между аналогичными молекулами. Так, комплекс между бензолом (донором) и иодом (акцептором), который интенсивно исследовали ввиду его интереса для спектроскопии, имеет  $\Delta H = 6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Этот комплекс не был изолирован в твердом состоянии, а исследован лишь на основе анализа свойств растворов иода в бензоле. В таком случае большая часть энергии связи может определяться вандерваальсовыми силами, а дополнительная стабилизация, обусловленная резонансом несвязывающего и дативного состояний, может и не быть доминирующим вкладом. Тем не менее если смешать в растворе

донор и акцептор, то, исходя из одних вандерваальсовых сил, можно предполагать также образование комплексов DD и AA. Преобладание пар DA должно быть обусловлено дополнительной энергией, которую такие комплексы приобретают или посредством обсуждавшегося выше резонанса, или благодаря электростатическим взаимодействиям, которые могут проявляться для пар DA, но отсутствовать для пар DD или AA.

#### 15.4. Водородная связь

Во многих случаях, когда имеется сильная связь между молекулами или разными группами одной и той же молекулы, эту связь можно приписать атомам водорода, проявляющим двухвалентный характер. Таковы, например, димеры алифатических кислот, ион дифторида ( $\text{FHF}$ )<sup>-</sup> и димер  $\text{HF}$ , структура которых приведена на рис. 15.8.

Водород служит в качестве связующего атома в другом важном классе соединений — бороводородах. Простейшим членом этого семейства является диборан ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Однако бороводороды обычно не рассматривают в качестве соединений с водородной связью, так как их нельзя разбить на фрагменты, представляющие собой стабильные молекулы. Здесь будет дано краткое обсуждение этих соединений лишь для того, чтобы сопоставить их с комплексами с водородной связью.

Бороводороды были названы *электронодефицитными* молекулами, так как они не имеют достаточно электронов для образования того количества двухэлектронных связей, которое, по видимому, подразумевается их молекулярной геометрией. Диборан имеет восемь связей B—H, но только четырнадцать валентных электронов. Расчеты на основе метода молекулярных орбиталей показывают, что концевые связи представляют собой нормальные двухэлектронные связи, а мостиковые связи следует описывать как трехцентровые двухэлектронные связи.

На рис. 15.9 показаны локализованные орбитали, найденные из результатов расчетов по методу молекулярных орбиталей,

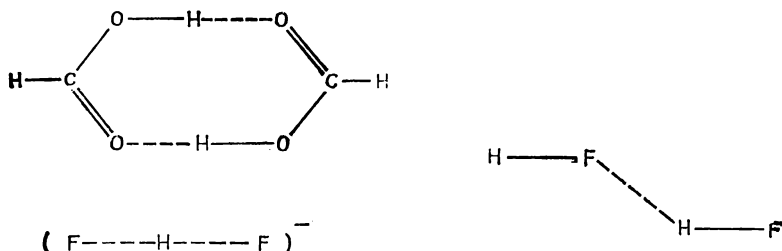


Рис. 15.8. Некоторые примеры структур с водородной связью.

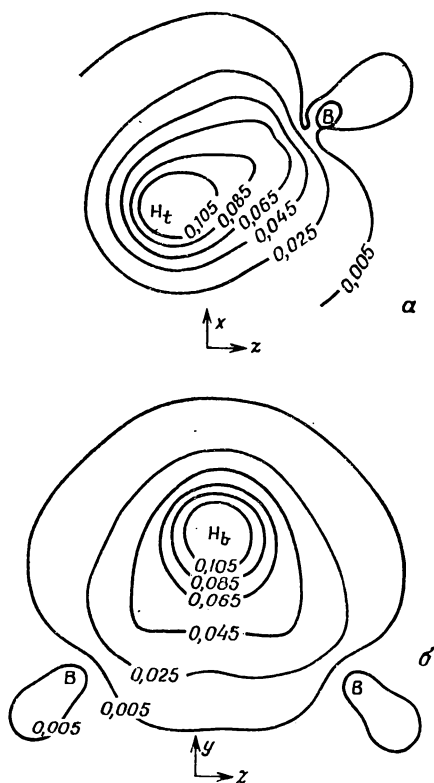


Рис. 15.9. Локализованные орбитали в  $B_2H_6$  (контуры плотности для одного электрона в единицах  $e/a_0^3$ ).

$\alpha$  — концевая B—H-связь;  $\beta$  — трехцентровая связь.

проведенных способом, изложенным в разд. 8.2. Они служат подтверждением сделанных выше заключений [5].

Термин *электронодефицитный* в применении к бороводородам не совсем оправдан, так как во всех случаях электронов достаточно для заполнения всех связывающих молекулярных орбиталей. Любая молекула с незаполненными связывающими орбиталями была бы мощным окислителем (акцептором электронов), что ни в коей мере не характерно для рассматриваемых молекул.

Описание на основе метода молекулярных орбиталей иона дифторида полностью отличается от описания диборана, поскольку для образования мостиковых связей здесь имеются *четыре* электрона. Равновесная конфигурация молекулы линейная, причем водород находится посередине отрезка F—F. Две

наивысшие заполненные молекулярные орбитали образованы в основном  $2p\sigma$ -орбиталями фтора и  $1s$ -орбиталями водорода с некоторой добавкой  $2s$ -орбиталей фтора. Низшая из двух орбиталей имеет симметрию  $\sigma_g$  и является связывающей для всех трех атомов. Более высокая орбиталь  $\sigma_u$  (ее узел приходится на атом водорода) — разрыхляющая по отношению к атомам фтора. Однако атомы фтора достаточно удалены друг от друга, так что разрыхляющий эффект мал, и орбиталь  $\sigma_u$  имеет отрицательную энергию (т. е. связывает электроны), что обусловлено большой электроотрицательностью атома фтора.

Можно преобразовать  $\sigma_g$ - и  $\sigma_u$ -орбитали в эквивалентные орбитали  $\theta_1 = \sigma_g + \sigma_u$  и  $\theta_2 = \sigma_g - \sigma_u$ , локализованные на двух

Таблица 15.4

Энергии димеризации некоторых  
газофазных димеров  
с водородной связью [6]

Димер	Энергия димеризации, кДж·моль <sup>-1</sup>
(HF) <sub>2</sub>	29±4
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	22±6
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19±2
(HCl) <sub>2</sub>	9±1
(H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub>	7±1

связях F—H, что демонстрирует отличие от мостиков в бороводородах, орбитали которых не могут быть локализованы на связях.

Ион дифторида не типичен для соединений с водородными связями в том отношении, что атом водорода расположен посередине между двумя тяжелыми атомами. Обычно энергии водородных связей намного меньше, чем для иона ди-

фторида, а водород более тесно связан с одним из атомов, чем с другим, как в димере муравьиной кислоты (рис. 15.8). В действительности геометрия двух компонентов, составляющих комплекс, немного отличается от их геометрии в изолированных состояниях.

Большинство систем с водородными связями наблюдалось в растворе или в кристаллах, а рассмотрение таких факторов, как сольватация или дальнедействующие кристаллические силы, может усложнить анализ связи. Всего несколько систем исследовано в газовой фазе; в их число входят некоторые простейшие молекулы, изучение которых особенно важно. В табл. 15.4 приведены энергии димеризации для пяти газофазных димеров.

Теория комплексов со слабой водородной связью очень близка к теории донорно-акцепторных комплексов, изложенной в предыдущем разделе. Расчеты показывают, что при комплексообразовании происходит миграция электронов в направлении донорного атома водорода. Главное отличие водородной связи состоит в существовании большого электростатического притяжения в несвязывающем состоянии, которое обычно отсутствует для донорно-акцепторных комплексов. В настоящее вре-

мя принято считать, что эта электростатическая энергия дает большой вклад в энергию связи, а для слабых комплексов, возможно, и доминирует.

На рис. 15.10 показана корреляция между полной энергией связи, установленной при помощи неэмпирических расчетов по методу молекулярных орбиталей, и электростатическими потенциалами двух партнеров в комплексе [7]. В верхней части рисунка приведены данные для серии комплексов с аммиаком

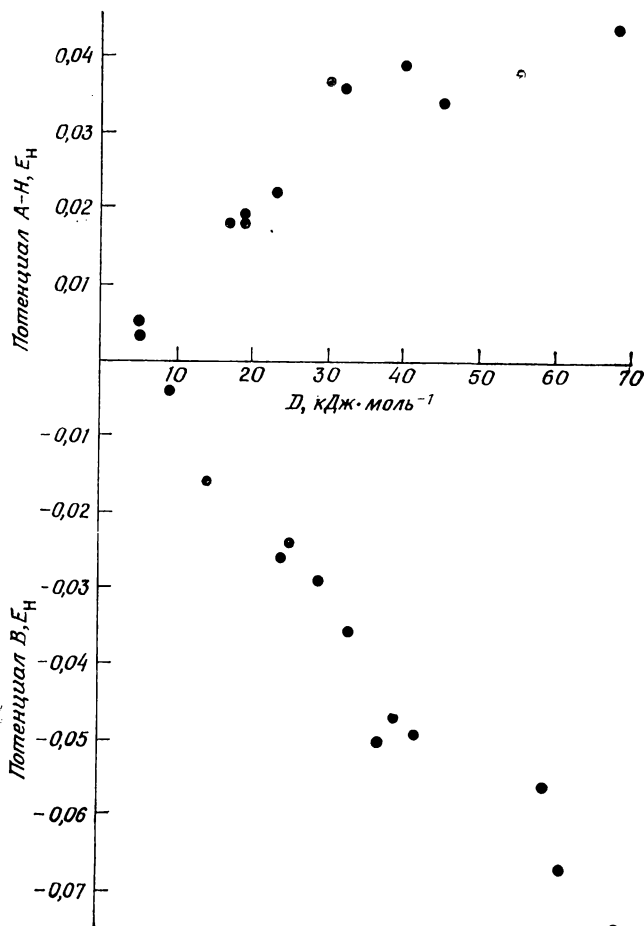


Рис. 15.10. Соотношение между энергией связи  $D$  комплекса АН—В и электростатическими потенциалами АН и В.

Верхняя часть графика относится к разным АН с одним и тем же В ( $\text{NH}_3$ ), нижняя часть — к разным В с  $\text{HF}$ .



как общим акцептором при образовании водородной связи ( $A-H \cdots NH_3$ ), причем электростатический потенциал был рассчитан на расстоянии  $2 \text{ \AA}$  от протона в направлении  $A-H$ -связи. Самый сильный комплекс  $F-H \cdots NH_3$ , самый слабый  $H_3C-H \cdots NH_3$ . В нижней части рисунка приведены данные для комплексов с  $HF$  в качестве общего донора при образовании водородной связи ( $F-H \cdots B$ ). Потенциал был рассчитан на расстоянии  $2,12 \text{ \AA}$  от акцептора, когда  $B$  — элемент первого периода, и  $2,65 \text{ \AA}$ , когда  $B$  — элемент второго периода: это позволяет учесть тот факт, что расстояния  $H \cdots B$  больше для элементов второго периода. Снова самый сильный комплекс  $F-H \cdots NH_3$ , а самый слабый  $H-F \cdots P \equiv C-H$ . Хотя потенциалы были рассчитаны при фиксированных расстояниях от участвующих в образовании комплекса атомов, а не на расстояниях, действительно реализующихся в комплексе, корреляция, показанная на рис. 15.10, оказывается очень хорошей. Конечно, могут быть и другие существенные факторы, которые сами дают корреляцию с этими потенциалами, так что рис. 15.10 не может служить указанием на то, что важны только электростатические вклады.

Согласно модели резонанса двух состояний, изложенной в предыдущем разделе, вклад в энергию связи от переноса заряда зависит от потенциала ионизации  $B$  и сродства к электрону  $AH$ . Имеются противоречивые мнения о величине энергии переноса заряда в комплексах, однако она, по-видимому, растет пропорционально кулоновской энергии по мере увеличения силы комплекса. Коллман и Аллен [8] проанализировали результаты расчетов димера воды методом молекулярных орбиталей и нашли, что сумма энергий кулоновского притяжения и обменного отталкивания составляет  $-19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; сумма энергии переноса заряда и поляризационной энергии (энергии, обусловленной поляризацией одной компоненты в поле другой компоненты) составляет  $-13 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , а дисперсионная энергия равна  $-6 \text{ кДж} / \text{моль}^{-1}$ .

Большой интерес представляет геометрия комплексов с водородной связью. Почти во всех случаях атом водорода лежит на линии, соединяющей центры двух тяжелых атомов, хотя энергия, необходимая для его смещения с этой линии, по-видимому, очень мала. Расчеты показывают, что в газовой фазе молекулы очень легко изгибаются.

Как кулоновское притяжение, так и энергия переноса заряда зависят от угла изгиба, и поэтому между ними должно быть определенное равновесие. Чтобы оптимизировать энергию переноса заряда, атом водорода должен приближаться вдоль линии максимальной электронной плотности орбитали неподеленной пары  $B$ , так как при этом интеграл перекрывания  $S_{da}$  максимален (15.15). Однако было показано, что один лишь этот фак-

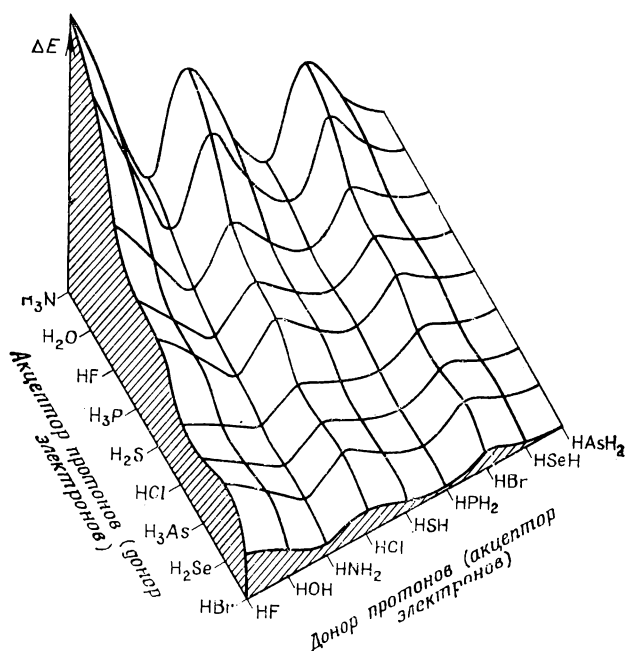


Рис. 15.11. Энергии комплексов с водородной связью, рассчитанные по формуле (15.27).

тор не объясняет геометрию комплексов, поскольку такая линия не обязательно оптимальна для кулоновской энергии.

Ввиду широкого интервала прочности водородных связей в комплексах трудно найти правило, которое было бы применимо ко всем таким комплексам. На основе анализа расчетов по методу молекулярных орбиталей и данных эксперимента Аллен [6] предложил эмпирическую формулу для расчета энергии связи  $D$ , имеющую вид

$$D = K\mu_{\text{АН}} \cdot \Delta I_{\text{В}}/R. \quad (15.16)$$

Здесь  $\Delta I_{\text{В}}$  — потенциал ионизации акцептора атома водорода, измеренный относительно потенциала ионизации изоэлектронного атома благородного газа (например,  $\text{H}_2\text{O}$  относительно Ne). Расчеты показывают, что системы типа  $\text{FH} \cdots \text{Ne}$  имеют энергии связи, которые могут быть объяснены единственно дисперсионными силами. Дипольный момент связи АН есть  $\mu_{\text{АН}}$ . Эта величина вызывает определенные сомнения, так как однозначно определен лишь полный дипольный момент молекулы. Однако ее можно оценить с использованием локализованных орбиталей

молекулы (разд. 8.2). Наконец, входящая в (15.16) величина  $R$  есть межъядерное расстояние между А и В;  $K$  — константа, имеющая размерность [заряд<sup>-1</sup>].

На рис. 15.11 показана *поверхность энергии связи* для восьмидесяти одного комплекса, рассчитанная на основе выражения (15.16) и дающая наглядное представление о взаимосвязи между комплексами. Значение  $K = 1,87e^{-1}$  позволяет воспроизвести с удовлетворительной точностью энергии газофазных димеров, приведенные в табл. 15.4.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Dalgarno A.*, Adv. Chem. Phys., **12**, 143 (1967).
2. *Murrell J. N., Varandas A. J. C.*, Molec. Phys., **30**, 223 (1975).
3. *Miller K., Murrell J. N.*, Trans. Faraday Soc., **63**, 806 (1967).
4. *Peyerimhoff S. D., Buenker R. J.*, J. Chem. Phys., **49**, 312 (1968).
5. *Switkes E., Stevens R. M., Lipsomb W. N., Newton M. D.*, J. Chem. Phys., **51**, 2085 (1969).
6. *Allen L. C.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 6921 (1975).
7. *Kollman P., McKelvey J., Johansson A., Rothenberg S.*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 955 (1975).
8. *Kollman P., Allen L. C.*, Chem. Rev., **72**, 283 (1972).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютные скорости реакций 311  
Актиноиды 54  
Антиароматичность 339  
Антисимметрия 165  
Ароматичность 333, 338  
Атомные единицы 48  
Атомные радиусы 60  
Атомные спектры 45, 243, 259
- Базисные наборы 87, 97, 105, 113, 155, 176, 213  
— — минимальные 89, 95, 213  
— — приведенные по симметрии 156, 171, 276  
*Бальмера* формула 45  
Бор, единица 48  
Боровский радиус 48
- Валентное состояние 298  
Вариационный принцип 104  
Взаимодействие  
— диполь-дипольное 351  
— конфигурационное (ВК) 133, 296  
Волновая механика 14  
Волновые функции 20  
— — Гайтлера — Лондона 287, 355  
— — комплексные 25, 34, 231  
— — радиальные 36, 43  
— — хартри-фоковские 43, 288  
Волны материи 14, 18  
Вырождение 35, 149, 151, 196, 242, 318  
Вырожденные уровни 21, 116
- Гамильтон 23  
Гамильтониан 22, 92, 136, 291  
— возмущения 193  
— электронный 63  
*Гаммета*  
— константы заместителей 339  
— уравнение 339  
*Гейзенберга* принцип неопределенности 26
- Гибридизация 174, 287, 300  
Гибриды  
— тетраэдрические 176, 300  
— целые 178  
Главная ось 140  
Граничное условие 21, 21, 36, 226  
— — Борна — фон Кармана 218, 231  
Граничные орбитали 317, 321  
Групп теория 135  
Группы симметрии  
— — классы 143  
— — порядок 141  
— — представления 146, 151  
— — пространственные 143, 217  
— — — обозначения 217  
— — точечные 141  
— — — обозначения 144, 149  
Группы, направляющие в *орто*-, *пара*-положения 345
- Дебай, единица 59  
*де Бройля* соотношение 14, 18, 21  
Детерминанты  
— свойства 167  
— секулярные 109, 188  
— слейтеровские 166  
Диаграммы  
— контурные 39, 67, 77, 98, 123  
— корреляционные 100, 118, 122, 157, 160, 278  
— Орбела 274  
— полярные 33, 76  
— — схематические 40  
— Танабе — Сугано 267  
— Уолша 159  
Диамагнетизм 94  
Дипольные моменты 59, 72, 117, 133, 201, 207, 314, 361  
Дифракция  
— атомных частиц 15  
— рентгеновских лучей 71  
Дирак, эквивалентность волновой и квантовой механики 15  
*Дьюара* число 320, 338

**Заместители**

- донорные и акцепторные 341
- притягивающие и отталкивающие электроны 340

**Замещение**

- нуклеофильное 325, 357
- электрофильное 315

**Заселенности**

- маллиkenовские орбитальные 116, 212
- перекрывания 212
- — суммарные 212

**Зоны**

- Зонная теория 223
- Бриллюэна 233
- валентные 234
- проводимости 234

**Излучение черного тела 14****Изолятор 229****Изомерия 11****Изоэлектронный принцип 121****Индукцированный диполь 352****Интегралы**

- гамильтониановские 93, 150, 187, 317
- кулоновские
- — в теории МО 188, 208
- — в теории ВС 292
- обменные 293
- перекрывания 90, 108, 188, 295
- резонансные 188, 208, 210
- — эмпирические значения 203

**Интерференция 24, 40****Ион-ковалентное смешивание 131, 295****Ионные радиусы 60****Ионный характер 59****Канонические структуры 301****Квантование 21, 45, 226****Квантовое число 35, 53, 74**

- — азимутальное 35
- — главное 36, 43
- — магнитное 35
- — спиновое 52

**Кекуле 11****Ковалентные твердые тела 221, 228****Кольцевой ток 337****Комплексы**

- высокоспиновые 267
- донорно-акцепторные 259
- квадратные плоские 273
- низкоспиновые 267
- октаэдрические 251
- сильного поля 251, 262, 264, 274
- слабого поля 251, 264, 274

**— тетрагональные 271****— тетраэдрические 273****Корпускулярно-волновой дуализм 15****Кристаллы**

- ионные 219
- молекулярные 219
- Кронекера символ 105

**Ленгмюр 13****Локализация связей 174****Лондона формула для дисперсионной энергии 353****Льюиса**

- кислоты и основания 359
- теория валентности 13, 174, 359

**Магнитный момент 52****Маделунга постоянная 219****Маллиkenа формула для резонансных интегралов 210, 363****— шкала электроотрицательностей 58****Матричный элемент гамильтониана 93****Металлическая проводимость 224, 230****Метод**

- валентных схем (ВС) 175, 287
- вариационный 107, 113, 295
- Вольфсберга — Гельмгольца 210
- ЛКАО 86, 228
- молекулярных орбиталей (МО) 86, 121, 274
- — несостоятельность на пределе диссоциации 294
- Паризера — Парра — Попла (ППП) 314
- самосогласованного поля (ССП) 41, 115, 186, 314, 347
- СПП-Х $\alpha$  281
- Уэланда — Манна 313

**Минимизация энергии 104****Мода****— дисротаторная 329****— конротаторная 329****Модель**

- Дьюара — Шатта — Дункансона комплексов переходных металлов с алкенами 282
- независимых электронов 186
- почти свободных электронов 229, 233
- свободных электронов 224, 232
- частицы в ящике 225

**Напряжение связи 72****Несвязывающее состояние 361****Нормировка 25, 90, 190**

- Обратная решетка 234  
Операторы 68  
— кинетической энергии 63  
— коммутирующие 142, 146  
— перестановки 165  
Операции симметрии 136  
— — винтовое вращение 217  
— — вращение 136, 148, 216, 261  
— — инверсия 76, 135, 140  
— — несобственное вращение 140  
— — отражение 137  
— — тождественная операция 137  
Орбитали 86  
— атомные 28, 36, 40  
— — перекрывание 94, 97, 99, 192  
— — экспоненты 44, 107  
— — энергии 46, 53  
— блоховские 224  
— гибридные 175  
— —  $s$  —  $p$ -характер 177  
— локализованные 168, 174  
— молекулярные 28  
— неподеленной пары 173  
— несвязывающие 201, 312, 320  
— НЗМО 127, 202, 325  
— ННМО 127, 202, 325  
—  $p$  32, 150  
—  $\pi$  75, 99, 191  
—  $s$  31  
— разрыхляющие 79, 99, 191  
— связывающие 79, 99, 191  
— слейтеровские 44  
— эквивалентные 168, 176, 355, 368  
Ортогональность 105  
Ортонормированность 105  
Относительность 18  
Отталкивание между электронами 41, 179, 186, 210, 255
- Парамагнетизм 94, 102  
Паули принцип 52, 95, 165, 247, 355  
Перегруппировка  
— Кляйзена 332  
— Коупа 328, 332
- Переходное состояние 307, 315  
Переходные металлы 53, 56, 238, 249  
Периодическая таблица 50  
Планка постоянная 17, 26, 46  
Планка — Эйнштейна соотношение 17, 46, 202  
Плотность  
— вероятности 25, 69, 89, 289  
— перекрывания 116, 150, 289  
— состояний 223, 227  
Подгруппы 143
- Полимеры 218  
Полинга — Уэланда теория резонанса 302  
Положительная дырка 235, 269  
Полупроводники 234  
— примесные 236  
—  $n$ -типа 235  
—  $p$ -типа 235  
Поляризуемость 353  
Порядок связи 197  
— — взаимоотношение с длиной связи 206  
Постулаты квантовой механики 19, 24, 68  
Потенциалы  
— адиабатические 132, 363  
— диабатические 132, 363  
— ионизации 54, 80, 118, 131, 192, 362  
— окислительно-восстановительные 128  
— эффективные 47, 115  
Правила  
— Вудворда — Гоффмана 326, 332  
— Найхолма — Гиллеспи 180, 183  
— Слейтера 55  
Правило  
— восемнадцати электронов 129  
— Гунда 102, 246, 259  
— непересечения 133, 263  
— октетов 125, 175  
— Хюккеля  $4n + 2$  305, 333, 339  
Представление  
— неприводимое 146, 261  
— приводимое 151  
— прямое произведение 151  
Приближение  
— Борна — Оппенгеймера 62, 132, 306  
— нулевого перекрывания 188  
— полного спаривания 297  
— сильной связи 228  
Приведенная масса 29  
Принцип заполнения 50, 95  
Принцип соответствия 23
- Радиусы  
— вандерваальсовы 60, 357  
— ковалентные 61  
Разделение переменных 30, 74  
Расчеты  
— неэмпирические (*AB INITIO*) 120, 126, 132, 176, 213, 249, 275, 288, 315, 347, 360, 369  
— эмпирические 120, 187, 207, 346  
Реакции  
— Дильса — Альдера 326

- контролируемые зарядом 324
- концертные 326
- синхронные 326
- фотохимические 331
- циклоприсоединения 326
- Редкоземельные элементы 54
- Резонанс 287
- Ридберга постоянная 45
- Ритца комбинационный принцип 45
  
- Самополяризуемость 311
- Сверхсопряжение 349
- Свет 15
- Свободная валентность 311
- Связь
  - дативная 359
  - двухэлектронная 13, 125, 288
  - водородная 366
  - — энергия, Аллена формула для нее 371
  - ионная 13, 131
  - металлическая 221
  - одноэлектронная, см.  $H_2^+$
  - трехцентровая двухэлектронная 366
- Седжвика — Пауэлла подход к геометрии молекул 179
- Секулярные уравнения 109, 112, 187, 243
  - хюккелевская форма 193
- Сжатие орбитали 91
- Силовые постоянные 125, 166
- Силы
  - вандерваальсовы 351, 365
  - дальнедействующие 354
- Симметрия 89, 97, 135, 168
  - трансляционная 216
- Собственные значения 24
- Собственные функции 24
  - связи 297
- Соединения
  - сандвичевые 281
  - электронодефицитные 366
- Соотношение линейное для свободной энергии 339
- Спаривание спинов 84
- Спектр
  - переноса заряда 365
  - электромагнитный 16
- Спектроскопические термы и состояния 245, 259
- Спектрохимические ряды 267
- Спин-орбиталь 163
- Спин-орбитальная связь 243, 259
- Спиновая мультиплетность 246
- Спиновая функция
  - — синглетная 290
  - — триплетная 290
- Среднее значение наблюдаемой 69
- Сродство к электрону 54, 58, 131, 362
  - — отрицательное 57
- Стабилизация полем лигандов 255
- Стерическое отталкивание 60, 357
- Структуры
  - ионные 295
  - Кекуле 199, 297
  - ковалентные 295
  - неклассические 301
- Сферические гармоники 31
- Сферические координаты 28
  
- Теорема
  - вириала 79
  - Купманса 79, 117, 203, 279, 285
- Теория
  - Бора 12, 45
  - возмущений 238, 317
  - — волновая функция первого порядка 241
  - — молекулярных орбиталей (ВМО) 317, 320, 328
  - — энергия второго порядка 242, 322
  - — энергия первого порядка 241, 322
  - кристаллического поля 239, 250
  - Малликена 365
  - поля лигандов 239, 249
  - — параметры 253, 260, 268, 280
  - резонанса 301
  - скоростей реакций изолированной молекулы 311
- Теплота образования 215
- Типы симметрии 146
  
- Углеводороды
  - альтернантные 199, 313
  - — свойства спаривания орбиталей 200
  - неальтернантные 199, 207, 313
- Угловой момент 150, 192, 245
  - — спиновый 52
- Узел волны 20, 36
- Уэланда промежуточный продукт 315, 320, 345
- Уровень 224, 228, 237
- Фермионы 165
- Формальное состояние окисления 127
- Фотон 17, 75, 99, 191
- Фотопроводимость 235
- Фотоэлектронная спектроскопия 81, 285

- — УФС 81
- — РФС 81, 129
- Франка — Кондона принцип 83
  
- Хартри, единица 48
- Характеры в теории групп 140, 149, 201
  - — — таблицы 140, 145
  - — —  $C_{2v}$  146
  - — —  $C_{3v}$  146
  - — —  $D_{4h}$  271
  - — —  $D_{\infty h}$  154
  - — —  $O_h$  252
  - — —  $T_d$  169
- Хюккеля теория 188, 190, 222, 311, 335, 346
  - — расширенная 209
  
- Ширина зоны 224, 229
- Шрёдингера уравнение 14, 19, 22, 29, 48, 68, 148, 153, 225
- Штерна — Герлаха опыт 52
  
- Щель между зонами 224, 232, 236
  
- Эквивалентность электронов 163
- Электронная оболочка 52, 71
  - — замкнутая 60
- Электронная конфигурация 96, 243, 253
  - —  $d^n$  250, 253, 262, 269
- Электронная корреляция 164
- Электронная плотность 71, 83, 138, 197, 211, 314
  - — изменения при образовании химической связи 78
- Электронная энергия 63
- Электронный спин 52, 163, 290
- Элементарная ячейка 216
- Энергия
  - активации 309, 316
  - вандерваальсова 351
  - гидратации 256
  - делокализации 195, 197, 205
  - дисперсионная 352, 370, 371
  - — коэффициенты  $S_6$  353
  - кинетическая 17, 22, 63, 180
  - кулоновская 131, 317, 370
  - локализации 314
  - обменная 354, 370
  - орбитальная 83, 189
  - переноса заряда 364, 370
  - поляризационная 370
  - потенциальная 64
  - промотирования 299
  - резонанса 302
  - сольватации 57, 133
- Эффект
  - Зеемана 238, 244
  - индуктивный 340, 358
  - Комптона 18
  - туннельный 308
  - фотоэлектрический 16
  - Холла 237
  - Штарка 238
  - Яна — Теллера 272, 305, 336
- Эффективный заряд ядра 47, 56
  
- Ядерный магнитный резонанс 337



# УКАЗАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ И СОЕДИНЕНИЙ

Молекулы с шестью или менее атомами указаны своими химическими формулами с использованием обычно принятого порядка, молекулы с большим числом атомов указаны своими названиями.

$B_2$  94  
 $BrF_5$  183  
 $CsCl$  131  
 $ClF$  73  
 $ClF_3$  184  
 $NaCl$  219  
 $LiF$  132  
 $F_2$  94  
 $XeF_4$  182  
 $IF_5$  182  
 $He_2$  96, 355  
 $He_2^+$  96  
 $I_2$  219  
 $Li_2$  94  
 $MnO_4^-$  129  
 $NO$  81, 128, 280  
 $N_2$  81, 94, 121  
 $N_2^+$  102  
 $Ne_2$  103, 356  
 $O_2$  81, 94  
 $O_2^+$  102  
 $PF_3$  145, 280  
 $HOCl$  145  
 $HF$  73, 113, 117  
 димер 366, 368  
 $HF_2^-$  366  
 $LiH$  73, 113  
 $H_2$  15, 66, 72, 104, 189, 289, 355  
 $H_2^+$  62, 74, 88, 95, 126  
 $BH_2$  154  
 $BeH_2$  154  
 $NH_2$  154  
 $H_2O$  136, 159, 181, 249  
 димер 368  
 $H_2S$  димер 368  
 $N_3$  67, 309  
 $BH_3$  126, 360  
 $NH_3$  126, 147, 180, 249, 270, 360,  
 димер 368  
 $CF_2$  299  
 $CN$  128

$CN^-$  280  
 $CO$  73, 121, 128, 280  
 $CS$  73  
 $HCCl$  145  
 димер 368  
 $CH_2$  154  
 $CH_2O$  145, 208  
 $CH_3$  126, 249, 349  
 $BH_3CO$  130  
 $CH_4$  13, 126, 145, 168, 175, 177, 354  
 $C_3$  94  
 $C_2H_2$  145, 178, 206, 213  
 $C_2H_2Cl_2$  145  
 $CH_3CN$  126  
 $C_2H_4$  177, 191, 206, 214, 310, 327

Азулен 199, 207, 313  
 Аллен 140, 215  
 Аллильный радикал 342  
 Алмаз 221  
 Амидогруппа 343  
 Анилин 346  
 Аннулены 336

Бензильный радикал 312  
 Бензол 11, 145, 174, 177, 195, 204,  
 205, 238, 249, 334  
 Бифенил 358  
 Бутадиен 192, 331

Галогениды водорода 59  
 Гексафторид серы 145, 179, 182  
 Графит 206

Диборан 126, 366

Кварц 221

- Комплекс бензол-иод 365  
Комплекс гексаметилбензол-тетра-  
хлорхинон 364  
Комплексы переходных металлов  
— — — аква 254, 262, 267  
— — — амино 131, 365  
— — — галогениды 255  
— — — карбонильные 129  
— — — нитрозильные 129  
— — — с этиленом 282  
Кремний 236  
Линейные полиены 201, 221  
Нафталин 204, 220  
Нафтол 312  
Пиридин 238  
Толуол 238  
Тропильный радикал и ионы 336  
Уксусная кислота 301  
Фенол 304  
Ферроцен 282  
Фульвен 199, 207  
Цейзе соль 282  
Циклобутadiен 336  
Циклобутен 328  
Циклооктатетраен 303, 334  
Циклопентаденильный радикал и  
ионы 336  
Циклопропан 72, 215  
Циклопропен 215  
Циклопропильный радикал и ионы  
305  
Этан 126, 145, 173, 206, 214

## Содержание

Предисловие редактора русского перевода . . . . .	5
Предисловие . . . . .	7
Глава 1 . . . . .	11
Ранние концепции химической связи . . . . .	11
Литература . . . . .	13
Глава 2 . . . . .	14
Волны материи . . . . .	14
2.1. Волновая механика . . . . .	14
2.2. Корпускулярно-волновой дуализм света . . . . .	15
2.3. Уравнение Шрёдингера . . . . .	19
2.4. Гамильтониан . . . . .	23
2.5. Физический смысл волновой функции . . . . .	24
Глава 3 . . . . .	27
Атомные орбитали . . . . .	27
3.1. Уравнение Шрёдингера для атома водорода . . . . .	27
3.2. Форма атомных орбиталей . . . . .	31
3.3. Радиальные волновые функции атома водорода . . . . .	36
3.4. Орбитали многоэлектронных атомов . . . . .	40
3.5. Энергии атомных орбиталей . . . . .	45
3.6. Атомные единицы . . . . .	46
Литература . . . . .	49
Глава 4 . . . . .	50
Периодическая система элементов . . . . .	50
4.1. Периодическая таблица . . . . .	50
4.2. Потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрица- тельности . . . . .	54
4.3. Атомные радиусы . . . . .	60
Литература . . . . .	61
Глава 5 . . . . .	62
Молекулярные электронные волновые функции . . . . .	62
5.1. Разделение электронного и ядерного движений . . . . .	62
5.2. Электронные волновые функции и наблюдаемые . . . . .	67
5.3. Молекулярные орбитали двухатомных молекул . . . . .	73
5.4. Фотоэлектронная спектроскопия и теорема Купманса . . . . .	79
Литература . . . . .	85

<b>Глава 6</b> . . . . .	<b>86</b>
<b>Приближение ЛКАО для молекулярных орбиталей</b> . . . . .	<b>86</b>
6.1. Обоснование метода ЛКАО . . . . .	86
6.2. Применение метода МО ЛКАО к молекулам от $\text{Li}_2$ до $\text{F}_2$ . . . . .	94
6.3. Вариационный принцип и секулярные уравнения . . . . .	104
6.4. Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул . . . . .	113
6.5. Методы <i>ab-initio</i> и эмпирические подходы . . . . .	120
6.6. Изoeлектронный принцип . . . . .	121
6.7. Конфигурации типа благородных газов и формальное состояние окисления . . . . .	125
6.8. Ионная связь . . . . .	131
Литература . . . . .	133
<b>Глава 7</b> . . . . .	<b>135</b>
<b>Симметрия и орбитали</b> . . . . .	<b>135</b>
7.1. Ограничения, налагаемые симметрией на молекулярные орбитали . . . . .	135
7.2. Операции симметрии, точечные группы и таблицы характеров . . . . .	140
7.3. Прямые произведения . . . . .	150
7.4. Молекулярные орбитали линейных и изогнутых молекул $\text{AN}_2$ . . . . .	153
7.5. Диаграммы Уолша . . . . .	159
Литература . . . . .	162
<b>Глава 8</b> . . . . .	<b>163</b>
<b>Молекулярные орбитали и двухэлектронная связь</b> . . . . .	<b>163</b>
8.1. Эквивалентность электронов и антисимметрия . . . . .	163
8.2. Эквивалентные и локализованные орбитали . . . . .	166
8.3. Гибридизация . . . . .	174
8.4. Отталкивание электронных пар: геометрия молекул на основе подхода Седжвика — Пауэлла . . . . .	179
Литература . . . . .	185
<b>Глава 9</b> . . . . .	<b>186</b>
<b>Модель независимых электронов</b> . . . . .	<b>186</b>
9.1. Гамильтонианы невзаимодействующих электронов . . . . .	186
9.2. Теория $\pi$ -электронов Хюккеля . . . . .	190
9.3. Плотности заряда и порядки связей . . . . .	197
9.4. Альтернантные углеводороды . . . . .	199
9.5. Корреляция свойств молекул в рамках теории $\pi$ -электронов Хюккеля . . . . .	202
9.6. Введение других атомов в теорию Хюккеля . . . . .	208
9.7. Расширенные модели Хюккеля . . . . .	209
9.8. Обобщенные орбитали и заселенности перекрывания . . . . .	210
Литература . . . . .	215
<b>Глава 10</b> . . . . .	<b>216</b>
<b>Зонная теория полимеров и твердых тел</b> . . . . .	<b>216</b>
10.1. Общее рассмотрение . . . . .	216
10.2. Бесконечный полиен . . . . .	221
10.3. Металлы и твердые тела с ковалентной связью . . . . .	228
10.4. Полупроводники . . . . .	234
Литература . . . . .	237

<b>Глава 11</b> . . . . .	<b>238</b>
<b>Теория возмущений</b> . . . . .	<b>238</b>
11.1. Решение уравнения Шрёдингера для возмущенных систем . . . . .	238
11.2. Уровни энергии многоэлектронных атомов . . . . .	243
Литература . . . . .	248
<b>Глава 12</b> . . . . .	<b>249</b>
<b>Теория поля лигандов</b> . . . . .	<b>249</b>
12.1. Случай сильного и слабого поля лигандов . . . . .	249
12.2. Октаэдрические комплексы . . . . .	251
12.3. Дырки и электроны . . . . .	268
12.4. Комплексы с другой геометрией . . . . .	271
12.5. Теория молекулярных орбиталей комплексов переходных металлов . . . . .	274
12.6. Сандвичевые соединения . . . . .	281
Литература . . . . .	286
<b>Глава 13</b> . . . . .	<b>287</b>
<b>Основы метода валентных схем</b> . . . . .	<b>287</b>
13.1. Волновая функция Гайтлера — Лондона для двухэлектронной связи . . . . .	287
13.2. Валентные состояния и гибридизация . . . . .	298
13.3. Теория резонанса и канонические структуры . . . . .	301
Литература . . . . .	305
<b>Глава 14</b> . . . . .	<b>306</b>
<b>Химическая связь и реакционная способность</b> . . . . .	<b>306</b>
14.1. Поверхности потенциальной энергии . . . . .	306
14.2. Теория скоростей реакций изолированной молекулы . . . . .	311
14.3. Энергия локализации . . . . .	314
14.4. Теория химических реакций в методе возмущений МО . . . . .	317
14.5. Теория граничных орбиталей . . . . .	321
14.6. Реакция циклоприсоединения и правила Вудворда—Гоффмана . . . . .	326
14.7. Реакционная способность ароматических соединений и правило Хюккеля . . . . .	333
14.8. Влияние заместителей . . . . .	339
Литература . . . . .	350
<b>Глава 15</b> . . . . .	<b>351</b>
<b>Межмолекулярные силы</b> . . . . .	<b>351</b>
15.1. Ван-дер-Ваальсовы силы . . . . .	351
15.2. Стерические силы . . . . .	357
15.3. Донорно-акцепторные комплексы и дативная связь . . . . .	359
15.4. Водородная связь . . . . .	366
Литература . . . . .	372
<b>Предметный указатель</b> . . . . .	<b>375</b>
<b>Указатель химических формул и соединений</b> . . . . .	<b>378</b>

### **Уважаемый читатель!**

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж Теддер  
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Старший науч. ред. Г. М. Мануйлова  
Мл. науч. ред. И. И. Землячева  
Художник С. А. Бычков  
Художественный редактор Г. В. Шотина  
Технический редактор В. П. Сизова  
Корректор Т. П. Пашковская

ИБ № 2181

Сдано в набор 23.01.80. Подписано к печати 04.08.80.  
Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 1.  
Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем  
12,00 бум. л. Усл. печ. л. 24,00. Уч.-изд. л. 22,32.  
Изд. № 3/0646. Тираж 8000 экз. Зак 539. Цена 1 р. 90 к.

Издательство «Мир» 129820, Москва И-110, ГСП  
1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.



1р.90к.