

Рецензенты: кафедра квантовой химии Санкт-Петербургского государственного университета (зав. кафедрой — проф. А.В.Тулуб) и проф. М.В.Базилевский (Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова)

Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.

38 Теория строения молекул./Серия «Учебники и учебные пособия». Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997 — 560 с.

По мере развития и углубления научных знаний меняются характер и содержание теоретических курсов «Строение атомов и молекул», «Строение вещества», «Квантовая химия», меняются подходы к их преподаванию и требования к их усвоению. Кроме овладения основами теории химической связи, общего ознакомления с формальным аппаратом и терминологией (что успешно решено имеющимися учебными пособиями) возникает необходимость более тесного знакомства с конкретными расчетными схемами, критического понимания их реальных возможностей и ограничений. Пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов, химико-технологических институтов, аспирантов и преподавателей.

ISBN 5-222-00106-7

ББК 22.3 Я 72

© В.И.Минкин, Б.Я.Симкин,
Р.М.Миняев, 1997

© Оформление: изд-во «Феникс», 1997

ПРЕДИСЛОВИЕ

Глубокое понимание основ теории строения атомов и молекул, природы химической связи и движущих причин химической реакции стало отправным пунктом при изучении практически любого физико-химического курса в университетах и химико-технологических вузах.

По мере развития и углубления научных знаний меняются характер и содержание теоретических курсов «Строение атомов и молекул», «Строение вещества», «Квантовая химия», меняются подходы к их преподаванию и требования к их усвоению. Кроме овладения основами теории химической связи, общего ознакомления с формальным аппаратом и терминологией (что успешно решено имеющимися учебными пособиями*) возникает необходимость более тесного знакомства с конкретными расчетными схемами, критического понимания их реальных возможностей и ограничений. От студента требуется не только усвоение общих идей и принципов теории строения атомов и молекул, но и их активное применение, приложение к актуальным, в том числе еще не полностью решенным, задачам теоретической химии.

Все это и побудило нас к написанию данного учебного пособия «Теория строения молекул», в котором авторы опирались на собственный опыт преподавания в Ростовском университете. Стремясь сделать пособие достаточно полным и независимым от других учебников (что удобно для изучающего), мы изложили в гл. 1—4 общие вопросы теории строения атомов и молекул. Гл. 5 и 6, хотя и основаны во многом на новом материале, также традиционны для учебников по структуре молекул и химической связи. Остальная же часть книги не имеет аналогий, в ней дается подробный анализ современных расчетных методов квантовой химии и их приложений к проблемам структуры молекул и механизмов химических реакций. Особое внимание уделено концептуальной стороне современной теории строения и реакционной способности, развитию новых представлений и правил (сохранение орбитальной симметрии, концепция ароматичности, правило полярности и др.).

*Карапетьянц М. Х., Дракин С. Н. Строение вещества. — М.: Высшая школа, 1978; Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. — М.: Высшая школа, 1977.

Пособие содержит достаточно большое количество задач, снабженных ответами и подробными указаниями по их решению. Каждая глава заканчивается списком рекомендуемой для углубленного изучения литературы.

Второе издание книги существенно переработано и дополнено. Описание расчетных методов квантовой химии менее детализировано, все рассматриваемые методы сведены в одну общую главу. Введены новые главы, посвященные анализу поверхностей потенциальной энергии молекул, а также описанию свойств симметрии молекулярных систем, теории орбитальных взаимодействий, структурно нежестких молекул и молекулярного представления зонной теории твердых тел. При переработке были учтены полезные советы и замечания, сделанные при ознакомлении с первым изданием книги М. В. Базилевским, И. Б. Берсукером, Е. Г. Ковалевым, Р. Хоффманном. Пользуемся возможностью выразить им свою искреннюю благодарность. Особенно признательны мы также нашим сотрудникам М. Е. Клецкому и М. Н. Глуховцеву, которые прочитали всю рукопись второго издания и сделали ряд ценных рекомендаций.

Мы надеемся, что книга окажется полезной для тех студентов и аспирантов, специализация которых требует углубленного понимания современной теории химического строения, умения приложить ее методы на практике.

Авторы

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_X	— сродство к электрону атома X
a_0	— радиус первой боровской орбиты
B	— магнитная индукция
c	— скорость света
$c_{i\mu}$	— коэффициент в разложении МО по АО
D_e	— энергия диссоциации
DE	— энергия делокализации
E	— полная энергия системы
e	— заряд электрона
F_μ	— индекс свободной валентности
$F_{\mu\nu}$	— матричный элемент оператора Фока
g	— фактор Ланде
$\hat{H}$	— оператор Гамильтона
H_i	— остоный интеграл
I_X	— потенциал ионизации атома X
i, j, k, l	— индексы МО
J, J_z	— квантовые числа полного момента и его проекции для многоэлектронного атома в приближении Рассела—Саундерса
J_{ij}	— кулоновский интеграл
K_{ij}	— обменный интеграл
k_B	— константа Больцмана
L, L_z	— квантовые числа полного орбитального момента и его проекции для многоэлектронного атома в приближении Рассела—Саундерса
L_μ^-	— энергия анионной локализации для положения μ
L_μ^+	— энергия катионной локализации для положения μ
l	— орбитальное квантовое число водородоподобного атома
M	— масса ядра
M_L, M_S	— магнитные орбитальное и спиновое квантовые числа многоэлектронного атома
m_L, m_S	— магнитные орбитальное и спиновое квантовые числа водородоподобного атома
m_e	— масса электрона
n	— главное квантовое число водородоподобного атома
$\hat{p}, \hat{p}_z$	— операторы импульса и проекции импульса
$P_{\mu\nu}$	— порядок связи $\mu - \nu$

q_{μ}	— заряд на атоме μ
$R_{nl}(r)$	— радиальная часть волновой функции водородоподобного атома
S	— спиновое квантовое число многоэлектронного атома
$S_{\mu\nu}$	— интеграл перекрывания между АО χ_{μ} и χ_{ν}
s	— спиновое квантовое число водородоподобного атома
$\hat{T}$	— оператор кинетической энергии
$\hat{V}$	— оператор потенциальной энергии
$Y_{lm}(\theta, \varphi)$	— угловая часть волновой функции водородоподобного атома
Z	— заряд ядра
α, β	— спинорные волновые функции
α_{μ}	— кулоновские интегралы в методе Хюккеля и PMX
β_{μ}	— магнетон Бора
$\beta_{\mu\nu}$	— резонансный интеграл в полуэмпирических методах
γ	— гиромагнитное отношение
$\gamma_{\mu\nu}, \gamma_{\mu\nu}$	— кулоновские интегралы в полуэмпирических методах
$\Delta \equiv \nabla^2$	— оператор Лапласа
δ	— символ Кронекера
ε_i	— энергия орбитали
ζ	— орбитальная экспонента
$\langle \lambda \rangle = \bar{\lambda}$	— среднее значение оператора
μ, ν	— индексы АО
$(\mu\nu/\lambda\sigma)$	— двухэлектронный четырехцентровый интеграл
$\vec{\mu}$	— дипольный момент молекулы
ϕ_i	— молекулярная орбиталь (МО)
χ_{μ}	— атомная орбиталь (АО)
χ_{μ}^s	— одноэлектронная спинорная функция
Ψ	— полная волновая функция многоэлектронной системы
$S_{\text{экp}}$	— постоянная экранирования
n^*	— эффективное главное квантовое число
$E_{\pi\sigma}$	— π -связевая энергия
$E_{\sigma\sigma}$	— σ -связевая энергия
E_{co}	— энергия спин-орбитального взаимодействия

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Общий принцип природы состоит в том, что свойства вещества определяются его составом и строением. Из многих известных видов элементарных частиц, образующих материю, химия, объектами изучения которой являются атомы, молекулы, их ионы и радикалы, в основном оперирует ядрами и электронами. Таким образом, самые различные химические проявления вещества — его реакционная способность, пространственное строение молекул, наиболее важные физические свойства атомов, молекул и их ансамблей — определяются движением ядер и электронов и физическими законами, описывающими взаимодействие ядер и электронов между собой.

Уже на рубеже XIX и XX столетий было осознано, что поведение и свойства электронов, ядер и других микрочастиц не укладываются в рамки стройных закономерностей хорошо сформированного уже к тому времени раздела науки — классической механики. Эксперименты по изучению свойств ядер, электронов, атомов показали, что эти частицы проявляют волновые свойства и, следовательно, свойства вещества несравненно сложнее и многообразнее. Не только представления классической механики, но и ее язык (математический аппарат) оказались недостаточными для описания и осмысления новых результатов.

Работами М. Планка, Н. Бора, Л. де Бройля, Э. Шрёдингера и других выдающихся ученых была создана квантовая механика — теория движения микрочастиц, включающая в себя классическую механику как частный случай. Квантовая теория, являющаяся основой теории строения и свойств атомов молекул, обобщила законы движения ценой почти полного отказа от привычных классических представлений.

1.1. ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Вся квантовая механика строится на нескольких основных положениях, которые не вытекают из какой-либо строгой теории и не имеют логических доказательств, а отражают огромный экспери-

ментальный опыт, сконцентрированный в определенной математической форме, и научную интуицию творцов этой науки.

Постулат I. Любое состояние системы полностью описывается некоторой функцией $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ от координат всех образующих систему частиц и времени, называемой функцией состояния системы или ее волновой функцией*.

Обобщенная координата q является совокупностью пространственных координат (в декартовой системе координат — x, y, z) и проекции спина частицы.

Величина $|\Psi|^2 dt$ определяет вероятность нахождения системы в элементе объема dt . Функция состояния системы должна удовлетворять следующим условиям: 1) однозначности, конечности и непрерывности во всем пространстве переменных; 2) квадратичной интегрируемости по всему пространству (или условию нормировки**):

$$\int |\Psi|^2 dt = \int \Psi^* \Psi dt = 1, \quad (1.1)$$

где Ψ^* — функция, комплексно сопряженная с Ψ . Условие (1.1) отражает тот факт, что вероятность найти систему во всем пространстве равна единице.

Задача 1.1. Какие из следующих функций отвечают требованиям, предъявляемым к функциям состояния, и в какой области изменения аргумента: $e^x, e^{x^2}, x e^{-x^2}, \sin x e^{-x^2}$?

Постулат II. Каждой динамической переменной (координата, импульс, энергия и т. д.) ставится в соответствие линейный самосопряженный оператор. Все функциональные отношения между величинами классической механики в квантовой механике заменяются отношениями между операторами.

Введем определение оператора. Оператор L есть закон, по которому одной функции f ставится в соответствие другая функция g . Оператор определяет, какое действие должно быть произведено над функцией f , чтобы перевести ее в функцию g :

$$Lf = g. \quad (1.2)$$

Оператор L называют линейным, если для любых функций f_1 и f_2 и любых чисел α_1 и α_2 выполняется соотношение

*Функцию Ψ часто называют волновой функцией системы вследствие того, что она удовлетворяет уравнению Шрёдингера, имеющему аналогию с волновыми уравнениями классической механики.

**Здесь и в дальнейшем отсутствие пределов интегрирования означает, что интегрирование ведется по всему пространству.

$$L (\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = \alpha_1 L f_1 + \alpha_2 L f_2. \quad (1.3)$$

Оператор L является *самосопряженным*, или *эрмитовым*, если для любых функций f и g справедливо соотношение

$$\int f^* L g d\tau = \int g (L^* f^*) d\tau, \quad (1.4)$$

где L^* получается из L изменением знака перед мнимой частью. Суммой операторов L_1 и L_2 называют оператор, результат действия которого равен сумме результатов действия слагаемых, т. е.

$$L = L_1 + L_2, \quad (1.5)$$

если для любой функции выполняется

$$L f = L_1 f + L_2 f. \quad (1.6)$$

Оператор L является произведением операторов L_1 и L_2 слева

$$L = L_1 L_2, \quad (1.7)$$

если для любой функции f выполняется условие

$$L f = L_1 (L_2 f). \quad (1.8)$$

Операторы L_1 и L_2 являются коммутирующими, т. е.

$$[L_1, L_2] \equiv L_1 L_2 - L_2 L_1 = 0, \quad (1.9)$$

если для любой функции f

$$L_1 (L_2 f) = L_2 (L_1 f). \quad (1.10)$$

Задача 1.2. Какие из операторов линейны: а) $\frac{d}{dx}$; б) $\frac{d^n}{dx^n}$; в) $\cos x$; г) V^2 ;

д) $e^{\frac{d}{dx}}$; е) $\left(\frac{d}{dx} + \frac{d}{dy}\right)$?

Задача 1.3. Проверить самосопряженность операторов $\frac{d}{dy}$ и $i \frac{d}{dy}$.

Задача 1.4. Доказать, что произведение двух линейных операторов A и B является линейным оператором.

Рассмотрим операторы основных физических величин. Подобно тому как в классической механике свойства системы могут быть выражены заданием координат и импульсов всех частиц, так и в квантовой механике операторы различных физических величин

задаются через операторы координат и импульсов. Оператор координаты есть просто координата, и его действие на любую функцию заключается в умножении ее на $\vec{r}$, т.е.

$$\vec{r}f = \vec{r}f. \quad (1.11)$$

Оператор импульса $\vec{p}$ определяется через операторы его проекций, например на декартовы оси координат:

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}; \quad (1.12)$$

$$p_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}; \quad (1.13)$$

$$p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}. \quad (1.14)$$

Так, например,

$$p_x f(x) = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x}. \quad (1.15)$$

Функция от любых динамических переменных $f(p, q)$ заменяется на оператор $\hat{f}(p, q)$, который получается из классического выражения этой функции заменой p и q на отвечающие им операторы $\hat{p}$ и $\hat{q}$:

$$\hat{f}(p, q) = f(\hat{p}, \hat{q}). \quad (1.16)$$

Например, оператор кинетической энергии электрона легко получить, заменяя в классическом выражении

$$T = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e} \quad (1.17)$$

компоненты импульса p_x , p_y и p_z соответствующими операторами из (1.12)—(1.14)

$$\hat{T} = \frac{1}{2m_e} (\hat{p}_x + \hat{p}_y + \hat{p}_z) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (1.18)$$

или вводя обозначение Δ — оператора Лапласа:

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.19)$$

(Оператор ∇ (набла) был впервые введен в физику Максвеллом и назван так по аналогии с восточным музыкальным инструментом, имеющим сходную треугольную форму.) Выражение (1.18) для оператора $\hat{T}$ принимает форму

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta. \quad (1.20)$$

Полная энергия E классической системы равна сумме кинетической T и потенциальной V энергий. Аналогично, в квантовой механике оператор полной энергии $H=E$ (оператор Гамильтона, или гамильтониан системы) есть сумма операторов T кинетической и V потенциальной энергий:

$$H=T+V. \quad (1.21)$$

Потенциальная энергия $V=V(q, t)$ есть функция только координат и времени, вследствие чего оператор V выражается через операторы координат по тем же формулам, что и потенциальная энергия в классической механике, т. е.

$$V=V(q, t). \quad (1.22)$$

Из правил построения операторов динамических переменных видно, что квантовая механика принципиально нуждается в классической для своего построения и обоснования.

Рассмотрим, для каких операторов квантовой механики выполняется условие (1.9), т. е. какие операторы коммутируют между собой. Заметим, что $[x, y]=0$; $[p_x, p_y]=0$ и т. д.

Операторы импульса p и координаты r не являются коммутирующими. Легко проверить, что для них выполняются соотношения

$$[p_x, x]=p_x x - x p_x = -i\hbar;$$

$$[p_y, y]=p_y y - y p_y = -i\hbar. \quad (1.23)$$

$$[p_z, z]=p_z z - z p_z = -i\hbar;$$

Задача 1.5. Найти коммутатор $\left[\frac{d^2}{dx^2}, e^{-ax} - \frac{1}{x^n} \right]$.

Отметим, что две физические величины могут быть одновременно измерены только в том случае, если их операторы коммутируют между собой (доказательство этого утверждения см. на с. 16). Отсутствие коммутации операторов p и r между собой и отражает то обстоятельство, что координата и импульс одной и той же частицы не могут быть одновременно измерены с любой наперед заданной степенью точности. Таким образом, соотношения (1.23) являются другой математической формой принципа неопределенности (см. разд. 1.2).

Постулат III. *Функция состояния должна удовлетворять уравнению*

$$\hat{H}(p, q, t) \Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t). \quad (1.24)$$

Это уравнение не может быть выведено, оно постулировано Э. Шрёдингером (1926) и известно как уравнение Шрёдингера*.

В обычных задачах структурной химии и молекулярной физики, при интерпретации реакционной способности и физических свойств молекул важны только так называемые стационарные состояния системы, т. е. состояния, не зависящие от времени. При их описании считается, что гамильтониан системы явно не зависит от времени. Волновую функцию Ψ можно представить тогда в виде произведения координатной $\Psi(q)$ и временной $\Phi(t)$ частей:

$$\Psi(q, t) = \Psi(q) \Phi(t). \quad (1.25)$$

Подставляя (1.25) в (1.24) и разделяя переменные, получим

$$\frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar \frac{\frac{\partial \Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)}. \quad (1.26)$$

Левая часть уравнения (1.26) не зависит от времени, а правая — от координат, вследствие чего каждая из частей должна быть равна константе E , которая определяет полную энергию системы:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q); \quad (1.27)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = E\Phi(t). \quad (1.28)$$

Выражение (1.27) называют уравнением Шрёдингера для стационарного состояния. Это линейное дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных эллиптического типа. Функция $\Psi(q)$ является собственной функцией оператора $\hat{H}$, а E — собственным значением. Из теории уравнений типа (1.27) известно, что линейный самосопряженный оператор, каким и является $\hat{H}$,

*Эрвин Шрёдингер (E. Schrödinger) (1887—1961) — австрийский физик, один из основателей новой эпохи в физике, связанной с созданием в 20-х гг. нашего столетия квантовой механики. Э. Шрёдингером сформулированы основные математические положения, относящиеся к введенной им функции Ψ , разработаны многие разделы квантовой механики, в частности теория возмущений. Свои главные работы по квантовой механике он опубликовал в 1925—1926 гг.; в 1928 г. был избран почетным членом АН СССР; в 1929 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике. Э. Шрёдингер разработал ряд разделов статистической механики, общей теории относительности, космологии. В книге Э. Шрёдингера «Что такое жизнь с точки зрения физика?» (1945) впервые была обоснована мысль о молекулярной природе наследственности и возможности физико-химического истолкования жизни.

всегда имеет полную систему собственных функций*. Каждому собственному значению E_i соответствует собственная функция $\Psi_i(q)$. Если одно собственное значение E_i соответствует одновременно нескольким собственным функциям Ψ_{i_μ} ($i_\mu = i+1, i+2, \dots, i+m$), то состояние называется вырожденным с кратностью вырождения, равной m . Любая линейная комбинация функций, соответствующих вырожденному состоянию, также будет удовлетворять уравнению (1.27) с тем же самым собственным числом E_i .

Задача 1.6. Показать, что если Ψ_1 и Ψ_2 — две собственные функции оператора H , соответствующие различным собственным значениям E_1 и E_2 , то их любая линейная комбинация не будет являться собственной функцией этого оператора H .

Функции Ψ_i и Ψ_j , относящиеся к различным собственным значениям E_i и E_j , ортогональны, т. е. выполняются соотношения

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = 0, \quad i \neq j. \quad (1.29)$$

Система собственных функций i -го вырожденного состояния не обязательно ортогональна, однако всегда можно найти такие их линейные комбинации, которые будут ортогональны. В дальнейшем будем считать, что система собственных функций оператора H ортонормирована. Условие одновременной ортогональности и нормированности функций Ψ_i ($i = 1, 2, \dots, \infty$) записывается следующим образом:

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad (1.30)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера, определяемый следующим образом:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{если } i \neq j, \\ 1, & \text{если } i = j. \end{cases}$$

*Систему функций f_i ($i = 1, 2, \dots, \infty$) называют *полной*, если любую функцию g можно разложить в ряд по функциям f_i : $g = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f_i$, где $c_i = \int f_i^* g d\tau$.

Если при этом выполняется условие $\int f_i^* f_j d\tau = \delta_{ij}$ для любых функций f_i и f_j из этой системы, то ее называют *ортонормированной* (о символе δ_{ij} см. далее).

Аналогично, для любого оператора L функции φ_i и числа L_i ($i=1, 2, \dots$), удовлетворяющие уравнению

$$L\varphi_i = L_i \varphi_i, \quad (1.31)$$

называют соответственно *собственными функциями* и *собственными числами* оператора L . Если L — самосопряженный (эрмитов) оператор, то для него, так же как и для H , справедливы все вышеприведенные утверждения: система функций φ_i является полной; φ_i и φ_j , соответствующие различным собственным числам L_i и L_j , ортогональны.

Задача 1.7. Найти собственные функции и собственные значения оператора $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ на $[0, a]$ при $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$.

Если есть два различных оператора L_1 и L_2 , то собственные функции одного оператора отличны от собственных функций другого оператора. Но имеется весьма важное исключение из этого правила, которое приводится без доказательства: если два оператора L_1 и L_2 коммутируют между собой, т. е. $[L_1, L_2] = 0$, то можно выбрать систему базисных функций так, чтобы они являлись собственными функциями как L_1 , так и L_2 . Таким образом, если какой-либо оператор L коммутирует с H , то система волновых функций Ψ_i оператора H будет также системой собственных функций оператора L .

Постулат IV. Единственными возможными значениями, которые могут быть получены при измерении динамической переменной L , являются собственные значения L операторного уравнения

$$L\Psi_i = L\Psi_i. \quad (1.32)$$

Постулат V. Среднее значение физической величины λ , имеющей квантово-механический оператор λ , в состоянии Ψ определяется соотношением

$$\bar{\lambda} \equiv \langle \lambda \rangle = \int \Psi^* \lambda \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | \lambda | \Psi \rangle; \quad (1.33)$$

обозначение $\langle \Psi | \lambda | \Psi \rangle$ введено П. Дираком.

Исходя из (1.33) среднее значение полной энергии системы в состоянии Ψ равно

$$\bar{E} = \int \Psi^* H \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | H | \Psi \rangle. \quad (1.34)$$

Дипольный момент системы

$$\langle \vec{\mu} \rangle \equiv \bar{\vec{\mu}} = \langle \Psi | \vec{\mu} | \Psi \rangle, \quad (1.35)$$

где $\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i$ — оператор дипольного момента системы; e_i и $\vec{r}_i$ — соответственно заряд и радиус-вектор i -й частицы.

Пусть набор ортонормированных функций Ψ_i ($i=1, 2, \dots, \infty$) образует полную систему собственных функций оператора H , т. е.

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i. \quad (1.36)$$

Разложим Ψ в ряд по функциям этой системы:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i, \quad (1.37)$$

где $c_i = \int \Psi_i^* \Psi dt$. Подставим (1.37) в (1.34) и, учитывая ортонормированность системы, получим

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 E_i. \quad (1.38)$$

Аналогично, для любого оператора L , у которого система собственных функций Ψ_i совпадает с системой собственных функций оператора H , т. е. Ψ_i являются решениями уравнения

$$L\Psi_i = L_i\Psi_i \quad (i=1, 2, \dots, \infty), \quad (1.39)$$

среднее значение $\bar{L}$ равно

$$\bar{L} = \langle \Psi | L | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j \langle \Psi_i | L | \Psi_j \rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 L_i. \quad (1.40)$$

Выражения (1.38) и (1.40) аналогичны определению статистического среднего по результатам измерений физической величины при условии, что p_1 раз было получено значение L_1 (E_1), p_2 раз — значение L_2 (E_2) и т. д. Действительно, в этом случае

$$\bar{L} = \frac{1}{N} \sum_i p_i L_i, \quad (1.41)$$

где N — полное число измерений ($N = \sum_i p_i$); p_i/N — вероятность того, что в результате отдельного измерения будет получено значение L_i . Легко показать, что для коэффициентов c_i в (1.37) выполняется соотношение

$$\sum_i |c_i|^2 = 1, \quad (1.42)$$

означающее условие нормированности Ψ при разложении по ортонормированному базисному набору. Тогда с учетом (1.42) возможна следующая интерпретация $|c_i|^2$: эта величина есть вероятность того, что в результате отдельного измерения наблюдаемой величины L будет получено значение L_i , отвечающее собственной функции Ψ_i . Если Ψ совпадает с одной из функций Ψ_i , тогда

$$\bar{E} = E_i, \quad \bar{L} = L_i. \quad (1.43)$$

Отсюда следуют два важных вывода: 1) в квантовой механике физическая величина имеет определенное значение в данном состоянии Ψ только в том случае, когда волновая функция, описывающая состояние системы, является собственной функцией оператора, соответствующего данной физической величине; 2) если два оператора (в нашем случае H и L) имеют одинаковую систему собственных функций, то они могут одновременно иметь определенные значения, т. е. быть одновременно измеримыми с любой наперед заданной точностью.

Задача 1.8. Вычислить средние значения следующих величин: а) r^{-1} ; б) r^{-2} ; в) r^2 ; г) r , если волновая функция системы имеет вид

$$\Psi_n = \left[\frac{(2n)!}{(2Z)^{n+1}} \right]^{-1/2} r^{n-1} e^{-Zr}.$$

Покажем, что если две физические величины L и M одновременно могут иметь определенные значения, то их операторы L и M коммутируют. Математическое утверждение, что физические величины L и M одновременно имеют определенные значения, как следует из ранее изложенного, выражается тем, что операторы L и M имеют одинаковую систему собственных функций:

$$L\Psi_i = L_i\Psi_i, \quad M\Psi_i = M_i\Psi_i. \quad (1.44)$$

Умножая слева первое из этих уравнений на оператор M , а второе на L и вычитая из первого полученного уравнения второе, при этом учитывая, что L_i и M_i являются числами, которые можно переставлять, получим

$$(ML - LM)\Psi_i = (L_iM_i - M_iL_i)\Psi_i = 0. \quad (1.45)$$

Аналогично для любой функции имеем

$$(ML - LM)\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i (ML - LM)\Psi_i = 0, \quad (1.46)$$

где Ψ разложена в ряд $\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$.

Равенство (1.46), по определению (1.10), выражает свойство коммутации операторов L и M :

$$[M, L] = (ML - LM) = 0. \quad (1.47)$$

Задача 1.9. Можно ли одновременно измерить с любой степенью точности скорость и потенциальную энергию частицы, движущейся в сферически-симметричном потенциальном поле $V(r) = av^2 + (br^2 + e^{-cr^2})$, где a , b и c — константы; v — скорость частицы?

Постулат VI. Если система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_1 и Ψ_2 , то она может находиться и в состоянии

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2, \quad (1.48)$$

где C_1 и C_2 — произвольные константы, которые при условии ортонормированности Ψ_1 и Ψ_2 находят из соотношения (см. примечание на с. 13)

$$C_i = \int \Psi^* \Psi_i d\tau. \quad (1.49)$$

Этот постулат известен под названием *принципа суперпозиции*. Из постулата V следует, что функция Ψ описывает такое состояние, при котором система находится либо в состоянии Ψ_1 с вероятностью, равной C_1^2 , либо в состоянии Ψ_2 с вероятностью C_2^2 .

Постулат VII. Волновая функция системы частиц с полуцелым спином (в частности, электронов) должна быть антисимметрична относительно перестановки координат любых двух частиц:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_n) = -\Psi(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_n). \quad (1.50)$$

Антисимметрия волновой функции электронов была постулирована В. Паули (1925).

1.2. СООТНОШЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЕЙ

В классической механике микрочастиц движение систем с n степенями свободы полностью характеризуется заданием n значений импульсов и n значений координат для определенного момента времени. При этом принимается, что все $2n$ значений динамических переменных могут быть определены с любой нужной степенью точности. Экспериментальные исследования свойств микрочастиц (атомы, электроны, ядра и др.) показали, что точность этого определения ограничена. Действительно, пусть с помощью микроскопа

определено положение микрочастицы. Ясно, что неопределенность этого измерения связана с длиной волны используемого света

$$\Delta x \approx \lambda.$$

Последняя может быть как угодно малой, и, следовательно, координата x в принципе определяется с любой точностью. Однако использование очень коротковолнового света приведет к заметному изменению импульса наблюдаемой частицы и, как следствие, к неопределенности его величины

$$\Delta p \approx \frac{h}{\lambda}.$$

В результате неопределенности координаты и импульсы связаны соотношением

$$\Delta x \Delta p \approx h. \quad (1.51)$$

Путем аналогичных рассуждений о рассеянии частиц можно связать неопределенности измерения энергии и времени регистрации

$$\Delta E \Delta t \approx h. \quad (1.52)$$

Таким образом, точность одновременного определения двух канонически сопряженных величин регулируется принципом неопределенности, что было впервые установлено В. Гейзенбергом (1927), который писал: «Никогда нельзя одновременно точно знать оба параметра, решающим образом определяющие движение такой мельчайшей частицы: ее место и ее скорость. Никогда нельзя одновременно знать, где она находится, как быстро и в каком направлении движется. Если ставят эксперимент, который точно показывает, где она находится в данный момент, то движение нарушается в такой степени, что частицу после этого нельзя даже снова найти. И наоборот, при точном измерении скорости картина места полностью смазывается».

Другими словами, динамические переменные, характеризующие систему, могут быть разделены на две (взаимно дополнительные) группы: 1) пространственные координаты и время (q и t); 2) импульсы и энергия (p и E), причем невозможно определить одновременно переменные из разных групп с любой желаемой степенью точности. Это связано не с ограниченной разрешающей способностью приборов и техники эксперимента, а отражает фундаментальный закон природы. Его математическая формулировка дается соотношениями

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}; \quad (1.53)$$

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.54)$$

Соотношения (1.53) и (1.54) называют *соотношениями неопределенностей*. Они являются одним из самых фундаментальных следствий постулатов квантовой механики, определяя пределы применимости классической механики.

Действие соотношений неопределенностей проявляется во всем устройстве микромира. С его помощью легко ответить, например, на не вполне ясный с точки зрения классической механики вопрос о том, почему электрон в атоме не падает на притягивающее его ядро, ведь, двигаясь по орбите, электрон должен терять энергию за счет излучения. Действительно, если бы электрон упал на ядро, то его положение было бы известно с точностью, соответствующей размеру ядра, т. е. $\sim 10^{-13}$ см; следовательно, $\Delta q \sim 10^{-13}$ см. Соответственно неопределенность импульса, вычисленная из (1.53), равна

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{\Delta q} = 1,0545913 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{13} = 1,0545913 \cdot 10^{-14} \text{ г} \cdot \text{см/с},$$

а неопределенность кинетической энергии электрона

$$\begin{aligned} \Delta E_k &= \frac{\Delta p^2}{2m_e} \sim \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{\Delta q^2} = \frac{1,0545913^2 \cdot 10^{-54}}{10^{-26} \cdot 2 \cdot 9,109558 \cdot 10^{-28}} = \\ &= 6,104 \cdot 10^{-2} \text{ эрг} = 3,81 \cdot 10^{10} \text{ эВ}. \end{aligned}$$

Такое значение кинетической энергии значительно превышает энергию электронов в атоме, которая, например, для атома водорода равна 13,6 эВ. Электрон, обладающий такой энергией, покинет атом.

Соотношения неопределенностей свидетельствуют об отсутствии классического детерминизма в микромире, основное положение которого заключается в том, что «если мы точно знаем настоящее, то сможем вычислить и будущее». Однако в этом утверждении, как отметил В. Гейзенберг, ошибочен не вывод, а предпосылка, так как в соответствии с соотношением неопределенности мы никогда не сможем точно знать настоящее.

1.3. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Точное решение стационарного уравнения Шрёдингера (1.27) возможно только для простейших систем (атом водорода, молекулярный ион водорода, гармонический осциллятор и т. д.). Большинство задач квантовой химии и механики решается с помощью приближенных методов. Наиболее важными подходами к получению приближенных решений являются *вариационный метод* и *теория возмущений*. Вариационный метод основывается на следующей теореме.

Теорема. Если самое низкое собственное значение гамильтониана системы H равно E_1 , а Ψ_1 — точная волновая функция этого состо-

яния, то для любой произвольной нормированной функции Ψ выполняется соотношение

$$\bar{E} = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq \int \Psi_1^* H \Psi_1 d\tau = E_1. \quad (1.55)$$

Действительно, произвольная функция Ψ может быть представлена в виде ряда ортонормированных собственных функций любого эрмитова оператора, например H :

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i. \quad (1.56)$$

Если Ψ нормирована, то

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i \int \Psi_i^* \Psi_i d\tau = 1$$

или

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 = 1. \quad (1.57)$$

Подставляя в (1.55) вместо Ψ разложение (1.56) и учитывая (1.38), получим

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i E_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 E_i. \quad (1.58)$$

Умножая обе части уравнения (1.57) на E_1 и вычитая полученное выражение из (1.58), имеем

$$\bar{E} - E_1 = \sum_{i=1}^{\infty} c_i^2 (E_i - E_1). \quad (1.59)$$

Так как c_i^2 всегда положительно или равно нулю и по условию E_1 является наименьшим собственным числом оператора H , т. е. $E_i \geq E_1$, то $\bar{E} \geq E_1$ и, следовательно,

$$\bar{E} = \int \Psi^* H \Psi d\tau \geq E_1.$$

Приближенную функцию, подставляемую в (1.55), называют обычно *пробной волновой функцией*. Чем лучше пробная волновая функция аппроксимирует точную, тем ближе значение энергии, полученное с помощью этой пробной функции, к истинному значению. Для придания гибкости пробной функции в нее удобно ввести неизвестные варьируемые параметры $c_1, c_2, \dots, c_n$. Величины $c_1, c_2, \dots, c_n$ находят из условий

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (1.60)$$

Задача 1.10. С помощью вариационного метода найти c в функции $\Psi = e^{-cr^2}$ (в атомных единицах), $H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$.

1.4. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД РИТЦА

В вариационном методе Ритца пробная волновая функция берется в виде линейной комбинации независимых функций

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i, \quad (1.61)$$

где $c_1, c_2, \dots$ — варьируемые параметры. Подставляя функцию (1.61) в выражение для энергии (1.55) и считая, что Ψ не нормирована, а φ_i и φ_j не ортогональны, получим

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i \varphi_j d\tau} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}}, \quad (1.62)$$

где $H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$ — матричные элементы гамильтониана H , а $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$ — матрица интегралов перекрывания функций. Перепишем (1.62) в другом виде:

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 0. \quad (1.63)$$

Условиями минимума энергии, вычисленной с помощью выражения (1.62), являются уравнения (1.60). Дифференцируя (1.63) по c_i^* , получим

$$-\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} + \sum_j c_j H_{ij} = 0. \quad (1.64)$$

Из условий (1.60) следует, что

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 0, \quad (1.65)$$

тогда (1.64) превращается в систему уравнений

$$\sum_j^n c_j H_{ij} - E \sum_j^n c_j S_{ij} = 0, \quad (1.66)$$

которую можно записать в более удобном виде:

$$\sum_{j=1}^n c_j (H_{ij} - ES_{ij}) = 0. \quad (1.67)$$

Система однородных уравнений (1.67) имеет нетривиальные решения только тогда, когда ее детерминант равен нулю, т. е.

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (1.68)$$

Это уравнение называют *секулярным* или *вековым*, из его решения находят n корней $E_1, E_2, \dots, E_n$. Наименьшее E_i соответствует энергии основного состояния, остальные корни представляют собой значения энергии возбужденных состояний.

Для нахождения волновой функции основного состояния необходимо наименьший корень уравнения (1.68) подставить в систему уравнений (1.67) и найти коэффициенты c_i . Таким способом можно найти и волновые функции возбужденных состояний. Следует помнить, однако, что в общем случае вариационная теорема и, как следствие, вариационный принцип позволяют корректно определить только низшее энергетическое состояние. Кроме того, укажем, что волновая функция, оптимальная для энергии, не обязательно оптимальна для расчета других свойств квантово-механической системы.

1.5. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Другим важнейшим приближенным методом решения уравнения Шрёдингера является теория возмущений. В ее основе лежит идея нахождения волновых функций и энергетических уравнений исследуемой сложной системы с гамильтонианом H исходя из соответствующих данных, известных для более простой системы (систем) с оператором Гамильтона $H^{(0)}$. В этом случае необходимо представить оператор H в виде

$$H = H^{(0)} + \lambda H', \quad (1.69)$$

где λ — параметр; $\lambda H'$ — так называемое возмущение оператора $H^{(0)}$, которое должно быть по отношению к нему достаточно малым. Оператор $H^{(0)}$ выбирается таким образом, чтобы для него были известны ряды его собственных значений $E_n^{(0)}$ и собственные функции $\Psi_n^{(0)}$, т. е. решена задача

$$H^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}. \quad (1.70)$$

Уравнение Шрёдингера (1.27) для искомой системы с оператором (1.69) запишется в виде

$$(H^{(0)} + \lambda H') \Psi_n = E_n \Psi_n. \quad (1.71)$$

Будем считать, что в ряду E_n ($n = 1, 2, \dots$) нет одинаковых значений, т. е. все E_n невырождены. Так как Ψ_n и E_n являются функциями λ , то можно предположить справедливость их разложения в ряды вида

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots, \quad (1.72)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (1.73)$$

где $E^{(m)}$ и $\Psi^{(m)}$ — поправки m -го порядка соответственно к энергии и волновой функции. Подставляя (1.72) и (1.73) в (1.71), получим

$$\begin{aligned} H^{(0)} \Psi_n^{(0)} + \lambda (H' \Psi_n^{(0)} + H^{(0)} \Psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (H' \Psi_n^{(1)} + H^{(0)} \Psi_n^{(2)}) + \dots = \\ = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} + \lambda (E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)}) + \lambda^2 (E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + \\ + E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (1.74)$$

Чтобы уравнение (1.74) удовлетворялось при различных λ , коэффициенты при λ в одной степени по обе стороны уравнения должны быть равны:

$$H^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}; \quad (1.75)$$

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(1)} = E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} - H' \Psi_n^{(0)}; \quad (1.76)$$

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)}) \Psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - H' \Psi_n^{(1)}. \quad (1.77)$$

Систему уравнений (1.75) — (1.77) называют системой рекуррентных формул теории возмущений Рэлея—Шрёдингера, так как аналогичные уравнения возникают при использовании введенного еще Рэлеем метода расчета колебаний струны.

Уравнение (1.75) не что иное, как уравнение (1.70), решения которого известны. Для решения уравнения (1.76) воспользуемся представлением функции $\Psi_n^{(1)}$ в виде разложения в ряд по невозмущенным ортонормированным функциям

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m=1} c_m \Psi_m^{(0)}. \quad (1.78)$$

Подставляя (1.78) в (1.76), умножая слева обе части полученного уравнения на $\Psi_n^{(0)*}$ и интегрируя, имеем

$$0 = E_n^{(1)} - \int \Psi_n^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau. \quad (1.79)$$

Таким образом мы получили энергию возмущения первого порядка:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int \Psi_n^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau. \quad (1.80)$$

Аналогичной подстановкой и умножением на $\Psi_m^{(0)*}$ можно определить коэффициенты c_m ($m \neq n$):

$$c_m = \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \quad (1.81)$$

где

$$H'_{mn} = \int \Psi_m^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} d\tau. \quad (1.82)$$

Коэффициент c_n легко получить из условия нормировки Ψ_n . Это условие дает $c_n = 0$, и, следовательно, функция $\Psi_n^{(1)}$ имеет вид

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{m=1 \\ (m \neq n)}} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (1.83)$$

Соотношение (1.83) иллюстрирует условия применимости теории возмущений

$$|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \quad (1.84)$$

т. е. матричные элементы оператора H должны быть малы по сравнению с разностями невозмущенных уровней энергии.

Разлагая в уравнении (1.77) функцию $\Psi_n^{(2)}$ и поступая аналогично (1.79) — (1.81), можно найти поправки второго порядка к энергии и волновой функции. С учетом поправок первого и второго порядков E_n и Ψ_n примут такой вид:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H'_{nn} + \lambda^2 \sum \frac{(H'_{mn})^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots, \quad (1.85)$$

$$\begin{aligned} \Psi_n = & \Psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \\ & + \lambda^2 \sum_{k(\neq n)} \left[\sum_{m(\neq n)} \frac{H'_{km} H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{km} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right] \Psi_k^{(0)}. \end{aligned} \quad (1.86)$$

На практике почти всегда выбирают параметр $\lambda = 1$, т. е.

$$H = H^{(0)} + H', \quad (1.87)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \dots, \quad (1.88)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)} + \dots \quad (1.89)$$

Использование теории возмущений особенно эффективно при решении качественных задач, когда требуется определить, например, как скажется геометрическая деформация или замена одного структурного фрагмента молекулы другим на энергетических уров-

нях и волновых функциях молекулы. Кроме того, при помощи теории возмущений принципиально возможно изучать процессы, зависящие от времени, в отличие от вариационного подхода, применимого только для стационарных состояний.

При использовании теории возмущений ценным оказывается применение теории групп (см. гл. 6). Анализ симметрии позволяет отобрать равные нулю интегралы. Например, таким способом можно установить, равна ли нулю поправка первого порядка к энергии и какие коэффициенты в разложении первого порядка для волновой функции или в разложении второго порядка для энергии оказываются равными нулю. Подобные данные фактически составляют основу подхода Бэйдера—Пирсона (см. разд. 5.7) или эффекта Яна—Теллера второго порядка, определяющего форму симметричных молекул.

ГЛАВА 2

ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Хотя из всех атомов периодической системы только водород и его изотопы относятся к одноэлектронным атомам, квантовомеханическое рассмотрение систем этого типа имеет фундаментальное значение. Это объясняется тем, что для атомов и ионов с одним электроном (так называемых водородоподобных атомов) может быть точно решено уравнение Шрёдингера, а полученные решения служат основой для изучения всех более сложных задач о многоэлектронных атомах и даже молекулах.

2.1. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Потенциальная энергия $V(r)$ одноэлектронного атома является энергией кулоновского взаимодействия ядра с зарядом Ze и электрона (заряд $-e$):

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \quad (2.1)$$

Будем рассматривать движение электрона вокруг ядра, учитывая при этом, что ядро несколько смещается относительно центра масс системы. Тогда в оператор кинетической энергии следует включить приведенную массу M_n . Без учета спинного момента электрона гамильтониан водородоподобного атома приобретает вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla^2 + V(r). \quad (2.2)$$

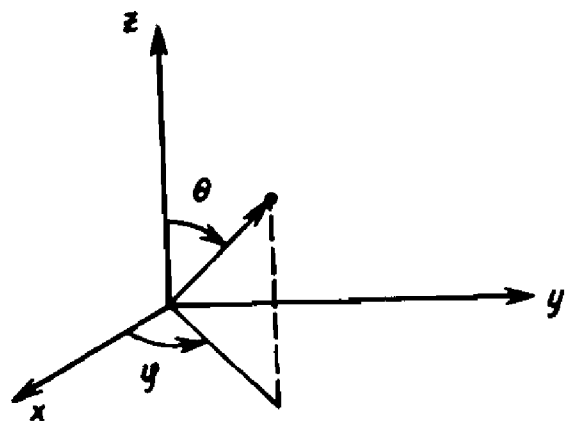


Рис. 2.1. Зависимость декартовых и сферических координат

ординатами ясна из рис. 2.1. Соотношения между сферическими и декартовыми координатами имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi; & 0 \leq r < \infty; \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi; & 0 \leq \theta \leq \pi; \\ z &= r \cos \theta; & 0 \leq \varphi \leq 2\pi; \\ dv &= dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где dv — элемент объема.

Переход к сферическим координатам создает возможность разделения переменных в уравнении Шрёдингера, чего нельзя сделать при записи этого уравнения в декартовых координатах.

В сферических координатах оператор Лапласа (1.19) принимает вид

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.4)$$

Задача 2.1. Получить выражение оператора Лапласа (1.19) в сферических координатах.

Заменив в (2.2) M_e на m_e и подставив (2.2) и (2.4) в уравнение Шрёдингера (1.27), получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \\ + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \Psi = 0. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Дифференциальное уравнение в частных производных (2.5) можно решить с помощью разделения переменных:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi). \quad (2.6)$$

Подставляя (2.6) в (2.5) и умножая на $\frac{r^2}{R\Theta\Phi}$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = \\ = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Левая часть равенства (2.7) зависит только от переменной r , а правая — от переменных θ и φ . Но обе части, зависящие от разных переменных, могут быть равны друг другу только в том случае, если значения этих частей равны некоторому постоянному числу C . Таким образом, из (2.7) для R получается уравнение

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0. \quad (2.8)$$

Аналогично можно разделить переменные θ и φ в правой части уравнения (2.7), приведя его к виду

$$\begin{aligned} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = C; \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = - \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Правая часть уравнения (2.9) зависит только от φ , а левая — от θ ; следовательно, каждая из них равна постоянной, которую обозначим m^2 . Выбор положительного числа для константы диктуется тем, что функция Φ отвечает физическим требованиям только тогда, когда константа положительна.

Легко получить два уравнения

$$\begin{aligned} - \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2; \\ \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = m^2, \end{aligned} \quad (2.10)$$

которые можно переписать в виде

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0; \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0. \quad (2.12)$$

Итак, мы разделили переменные θ и φ .

2.1.1. Решение Φ -уравнения

Решением уравнения (2.11), как в этом легко убедиться прямой подстановкой, будет функция

$$\Phi = A e^{\pm im\varphi}. \quad (2.13)$$

Из условия однозначности волновой функции следует

$$\Phi(\varphi=0) = \Phi(\varphi=2\pi) \quad (2.14)$$

или

$$A = A e^{\pm im2\pi}; e^{\pm im2\pi} = 1. \quad (2.15)$$

Используя формулу Эйлера для комплексных чисел, получим выражение (2.15) в виде

$$\cos(2\pi m) \pm i \sin(2\pi m) = 1. \quad (2.16)$$

Это равенство возможно лишь при условии

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.17)$$

Таким образом, m может принимать только целочисленные значения. Константа A находится из условия нормированности функции Φ :

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1. \quad (2.18)$$

Окончательно функция Φ имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}. \quad (2.19)$$

2.1.2. Решение Θ -уравнения. Полиномы Лежандра

Уравнение (2.12) хорошо известно в теории дифференциальных уравнений. Оно имеет конечное решение только в случае выполнения условий

$$C = l(l+1), l = 0, 1, 2, \dots, \quad (2.20)$$

$$-l \leq m \leq l, \quad (2.21)$$

при этом решениями являются так называемые функции или полиномы Лежандра. Нормированные функции Θ имеют вид

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta). \quad (2.22)$$

Функции $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ называют присоединенными полиномами Лежандра и определяют следующим образом:

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} [1 - (\cos \theta)^2]^{l/2} \frac{d^{l+|m|}}{(d \cos \theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l. \quad (2.23)$$

Присоединенные полиномы Лежандра (2.23) связаны с полиномами Лежандра (2.24)

$$P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{(d \cos \theta)^l} (\cos^2 \theta - 1)^l \quad (2.24)$$

соотношением

$$P_l^{|m|}(\cos \theta) = (1 - \cos^2 \theta)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{(d \cos \theta)^{|m|}} P_l(\cos \theta);$$

$$P_l^0(\cos \theta) = P_l(\cos \theta). \quad (2.25)$$

Задача 2.2. Получить четыре первых присоединенных полинома Лежандра, воспользовавшись уравнением (2.23).

В табл. 2.1 представлен вид функций $\Theta_{l,m}(\theta)$ для некоторых значений l .

Таблица 2.1. Вид функций $\Theta_{l,m}(\theta)$

l	Функция	l	Функция
0	$\Theta_{0,0} = \frac{1}{2} \sqrt{2}$	2	$\Theta_{2,0} = \frac{1}{4} \sqrt{10} (3 \cos^2 \theta - 1)$
1	$\Theta_{1,0} = \frac{1}{2} \sqrt{6} \cos \theta$		$\Theta_{2,\pm 1} = \frac{1}{2} \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$
	$\Theta_{1,\pm 1} = \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin \theta$		$\Theta_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{15} \sin^2 \theta$

Задача 2.3. Присоединенные полиномы Лежандра являются ортогональными функциями, т. е.

$$\int_{-1}^1 P_l^m(y) P_{l'}^m(y) dy = \begin{cases} 0, & \text{если } l \neq l', \\ \frac{2(l+|m|)!}{(2l+1)(l-|m|)!}, & \text{если } l=l'. \end{cases}$$

Проверьте ортогональность трех первых полиномов Лежандра (см. табл. 2.1).

Произведение функций $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ представляет собой угловую часть волновой функции

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi). \quad (2.26)$$

Функции Y_{lm} называются шаровыми функциями или сферическими гармониками. Подставляя в (2.26) выражения для $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ из (2.22) и (2.19), запишем угловую часть в общем виде:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{2} \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right] P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}; \quad (2.27)$$

$$l=0, 1, 2, \dots; m=-l, -l+1, \dots, 0, 1, 2, \dots, l.$$

2.1.3. Решение R-уравнения. Полиномы Лягерра

Перепишем уравнение (2.8) в другом виде, подставив вместо S соотношение (2.20):

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0, \quad (2.28)$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}. \quad (2.29)$$

Это уравнение подробно исследовано в математической физике, и его решение необходимо искать в виде ряда

$$R(r) e^{-\mu r} \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j, \quad (2.30)$$

где введено обозначение

$$\mu = \left(-\frac{2E}{a_0 e^2} \right)^{1/2}, \quad E < 0. \quad (2.31)$$

Подставляя (2.30) и (2.31) в (2.28), получим

$$e^{-\mu r} \left[-2\mu \sum_{j=0}^{\infty} b_j (j+l) r^{j+l-1} + \sum_{j=0}^{\infty} (j+l) (j+l-1) b_j r^{j+l-2} + \left(\frac{2Za_0^{-1}}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^{j+l} \right) \right] = 0. \quad (2.32)$$

Выражение в квадратных скобках должно обращаться в нуль при всех значениях r . Это возможно только в случае равенства нулю суммы коэффициентов при одинаковых степенях r . Собирая коэффициенты при r^{j+1} , получим рекуррентное соотношение

$$b_{j+2} = \frac{2\mu(j+l+1) - 2Za_0^{-1}}{(j+l+2)(j+l+1) - l(l+1)} b_{j+1}. \quad (2.33)$$

Функция (2.30) должна быть конечной для любых r , т. е. ряд $\sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j$ должен сходиться. Сравним этот ряд с хорошо известным разложением функции $e^{2\mu r}$:

$$e^{2\mu r} = 1 + 2\mu r + \dots + \frac{(2\mu)^{j+1} r^{j+1}}{(j+1)!} + \frac{(2\mu)^{j+2} r^{j+2}}{(j+2)!} + \dots \quad (2.34)$$

Отношение двух соседних членов этого ряда при больших j равно

$$\frac{(2\mu)^{j+2}}{(j+2)!} \frac{(j+1)!}{(2\mu)^{j+1}} = \frac{2\mu}{j+2} \sim \frac{2\mu}{j}. \quad (2.35)$$

Отношение двух соседних членов ряда (2.30) при больших j также равно

$$\frac{b_{j+2}}{b_{j+1}} \sim \frac{2\mu j}{j^2} = \frac{2\mu}{j}. \quad (2.36)$$

Таким образом, ряд $\sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j$ близок к функции $e^{2\mu r}$, что позволяет записать функцию (2.30) в виде

$$R(r) \sim e^{-\mu r} r^l e^{2\mu r} = r^l e^{\mu r}. \quad (2.37)$$

При $r \rightarrow \infty$ функция (2.37) стремится к бесконечности по экспоненциальному закону. Для того чтобы удовлетворить условию конечности волновой функции при любых r , необходимо оборвать ряд, т. е. для некоторого j должно выполняться условие $b_{j+2} = 0$ или

$$2\mu(j+l+1) = 2Za_0^{-1}, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.38)$$

Обозначив

$$j+l+1=n, n=1, 2, \dots, \quad (2.39)$$

получим связь между l и n :

$$l \leq n-1, \text{ где } l=0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (2.40)$$

Подставляя μ из (2.31) в (2.38), получим выражение для полной энергии атома водорода

$$E = -\frac{1}{n^2} \left(\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \right) = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad (2.41)$$

которое полностью совпадает с формулой Бора.

Величину n называют *главным квантовым числом*, так как она, согласно (2.41), определяет энергию водородоподобного атома.

С учетом нормировки функция (2.30), которую называют *радиальной частью волновой функции*, записывается следующим образом:

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{a_0 n} \right). \quad (2.42)$$

Функция $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ представляет собой так называемый присоединенный полином Лягерра, который связан с полиномом Лягерра $L_{n+l}(r)$ следующим дифференциальным соотношением (формула Родрига):

$$L_n^k(r) = \frac{d^k}{dr^k} L_n(r), \quad (2.43)$$

где

$$L_n(r) = e^r \frac{d^n}{dr^n} (r^n e^{-r}). \quad (2.44)$$

Полиномы Лягерра с различными n и l ортогональны между собой, что определяет ортогональность радиальных функций.

Получим вид функции $R_{nl}(r)$ для $n=1$ и $l=0$:

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= - \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} L_1^1 \left(\frac{2Zr}{a_0} \right) = \\ &= -2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{d}{dr} \left[e^{\frac{2Zr}{a_0}} \frac{d}{dr} \left(\frac{2Zr}{a_0} e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right) \right] \frac{a_0^2}{4Z^2} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Задача 2.4. Получить вид функций $R_{nl}(r)$ для $n=2,3$ и показать их ортонормированность.

В табл. 2.2 приведены функции $R_{nl}(r)$ для различных n и l .

Таблица 2.2. Нормированные функции $R_{nl}(r)$

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{6a_0^2}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

2.2. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Полная волновая функция водородоподобного атома зависит от трех квантовых чисел: n , l и m . Целочисленные значения и взаимосвязь их обусловлены требованиями конечности и непрерывности волновой функции:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (2.46)$$

Таким образом, появление дискретных квантовых чисел автоматически следует из математических условий, налагаемых на волновую функцию.

По предложению Малликена волновую функцию (2.46), соответствующую определенному набору квантовых чисел n , l и m , принято называть *атомной орбиталью* (АО)*. Этим подчеркивается как определенная аналогия с боровскими орбитами — траекториями движения электрона вокруг ядра, так и различие в трактовке классического понятия орбиты и орбитали, в которую вкладывается квантово-механическое вероятностное понимание.

Физический смысл главного квантового числа n ясен из рассмотрения решения для радиальной части волновой функции и формулы для энергии водородоподобного атома (2.41). Смысл же квантовых чисел l и m будет выяснен позже. При классификации электронных состояний атома для каждого квантового числа l приняты следующие буквенные обозначения:

l	0	1	2	3	4	5
Обозначение	s	p	d	f	g	h

Функцию с $l=0$ называют s -функцией, с $l=1$ — p -функцией и т. д.

Первые четыре буквенных обозначения имеют происхождение, связанное с названиями спектральных линий, обнаруживаемых в атомных спектрах: s , p , d , f — первые буквы английских слов sharp (резкий), principal (главный), diffuse (диффузный), fine (тонкий). Так были названы наиболее давно и подробно изученные серии линий в спектре атома водорода.

Вероятность нахождения электрона в пространстве между значениями r и $r+dr$, согласно (2.3), равна

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \\
 & = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} [Y_{lm}(\theta, \varphi)]^2 \sin \theta d\theta d\varphi = \\
 & = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = P_{nl}(r) dr.
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

*Термин «орбиталь» используют для произвольной одноэлектронной волновой функции. В случае атома водорода одноэлектронная волновая функция совпадает с полной волновой функцией системы. Однако очевидно, что это не так для многоэлектронных систем.

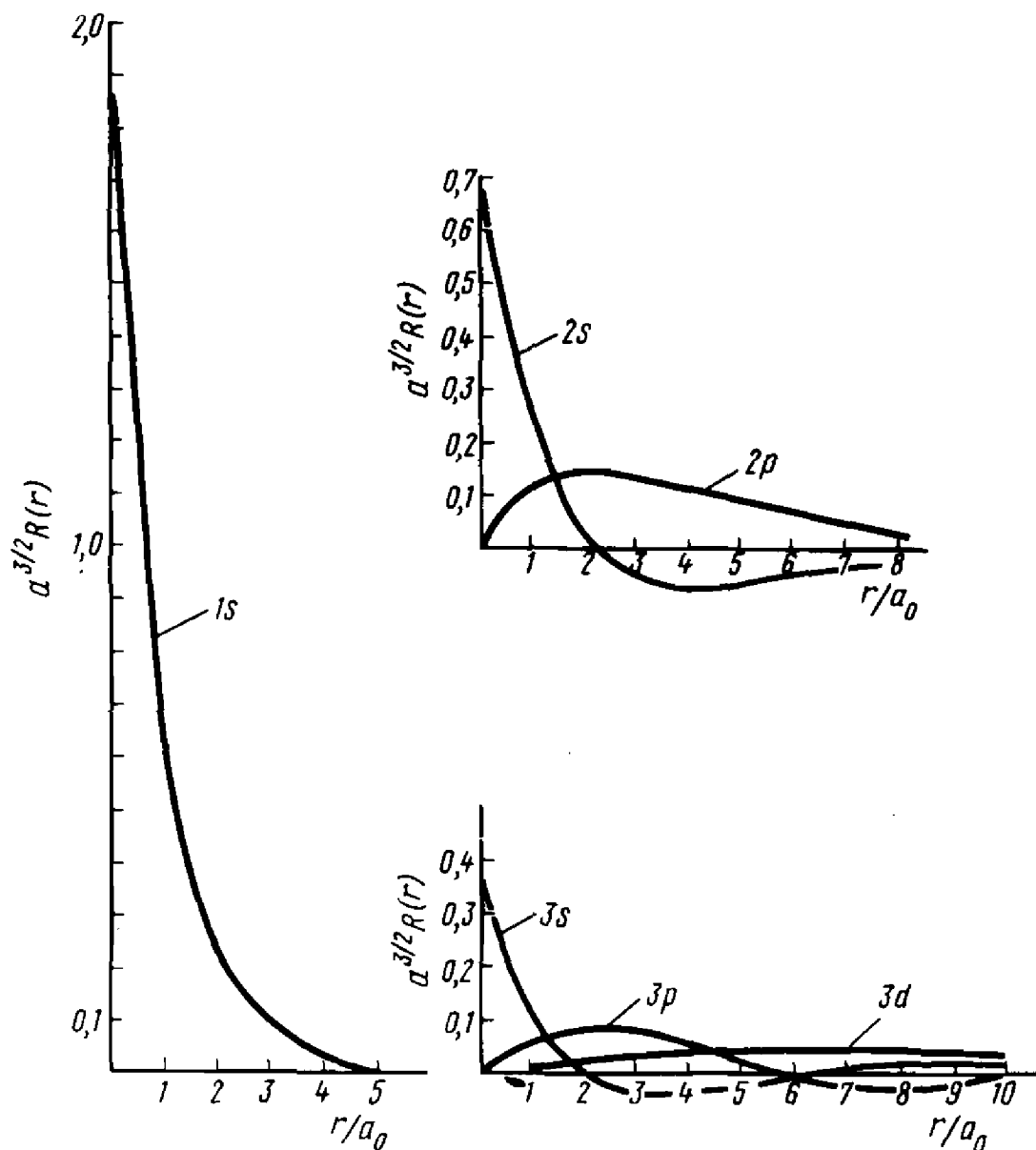


Рис. 2.2. Вид радиальных функций атома водорода

Функцию $P_{nl}(r)$, определяющую вероятность нахождения электрона на расстоянии r от ядра, называют *радиальной функцией распределения*. На рис. 2.2 и 2.3 показаны радиальная функция $R_{nl}(r)$ и радиальная функция распределения $P_{nl}(r)$ для некоторых наборов квантовых чисел n и l . Точки, в которых радиальная часть обращается в нуль, называют *узловыми точками*, или просто *узлами*. Аналогично, поверхность, в каждой точке которой радиальная часть обращается в нуль, называют *узловой поверхностью*. Из рис. 2.2 видно, что радиальные функции $1s$, $2p$ и $3d$ не имеют узловых точек (т. е. не пересекают ось r); функции $2s$ и $3p$ имеют одну узловую точку, а $3s$ — две узловые точки. Легко заметить закономерность, согласно которой число узлов радиальной части равно $n - l - 1$.

Вероятность нахождения электрона в какой-либо точке прост-

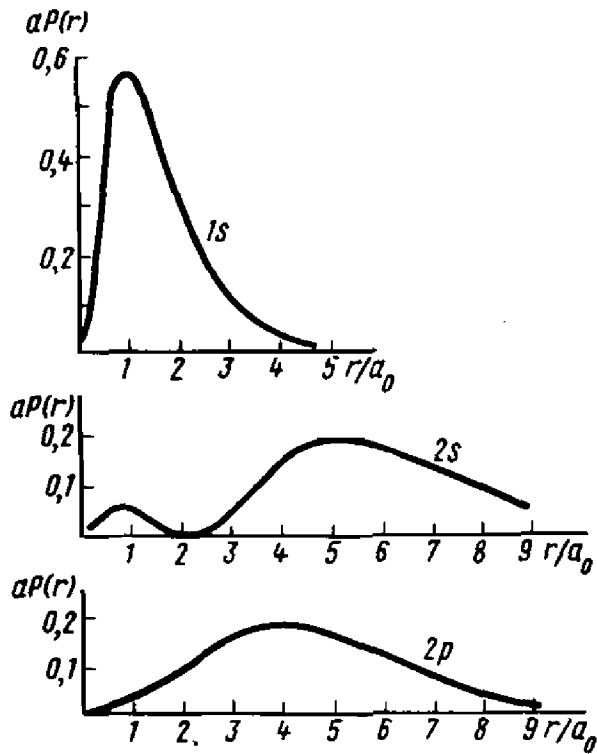


Рис. 2.3. Радиальные функции распределения атома водорода

ным значением (см. с. 13). Функции Y_{lm} и Y_{l-m} будут решениями уравнения (2.9):

$$Y'_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm} + Y_{l-m}); \quad Y''_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{lm} - Y_{l-m}). \quad (2.48)$$

Тогда вместо функции (2.27) получим два набора действительных решений:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{1}{2\pi} \frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m| \varphi, \\ \sin |m| \varphi, \end{cases} \quad (2.49)$$

где $l=0, 1, 2, \dots, n-1$, $m=0, 1, 2, \dots$. Для перехода от (2.27) к (2.49) необходимо воспользоваться формулами Эйлера

$$\sin m\varphi = \frac{e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}}{2i},$$

$$\cos m\varphi = \frac{e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}}{2}.$$

Для удобства и без потери общности можно считать, что отрицательным значениям m соответствуют функции с $\sin|m|\varphi$, а положительным — $\cos|m|\varphi$.

В табл. 2.3 представлены угловые функции (2.49) для некоторых значений l и m .

ранства определяется не только значением r , но также и величинами углов θ и φ и, следовательно, зависит как от радиальной $R_{nl}(r)$, так и от угловой $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ частей атомной орбитали. Рассмотрим более подробно сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Функции (2.27)

— комплексные, что ясно из вида Ф-функций (2.19). Между тем в большинстве случаев удобнее работать с действительными функциями. Так как функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ и $Y_{l-m}(\theta, \varphi)$ отвечают вырожденному состоянию, можно воспользоваться свойством, согласно которому их линейная комбинация также является решением уравнения Шрёдингера с тем же собствен-

Таблица 2.3. Угловые части волновой функции атома водорода

l	m	Y_{lm}	Линейная комбинация	Обозначение
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	—	s
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$	—	p_z
1	-1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{1-1} - Y_{1+1})$	p_y
1	1	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1-1} + Y_{1+1})$	p_x
2	0	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	—	d_{z^2}
2	1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2-1} + Y_{2+1})$	d_{xz}
2	-1	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{2-1} - Y_{2+1})$	d_{yz}
2	2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2-2} + Y_{2+2})$	$d_{x^2-y^2}$
2	-2	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	$\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_{2-2} - Y_{2+2})$	d_{xy}

Отнесение сферических гармоник и их линейных комбинаций к орбиталям, ориентированным в декартовых осях, понятно из соотношений (2.3) между сферическими и декартовыми координатами, откуда

$$\cos \theta = \frac{z}{r};$$

$$\sin \theta \sin \varphi = \frac{y}{r};$$

$$\sin \theta \cos \varphi = \frac{x}{r}.$$

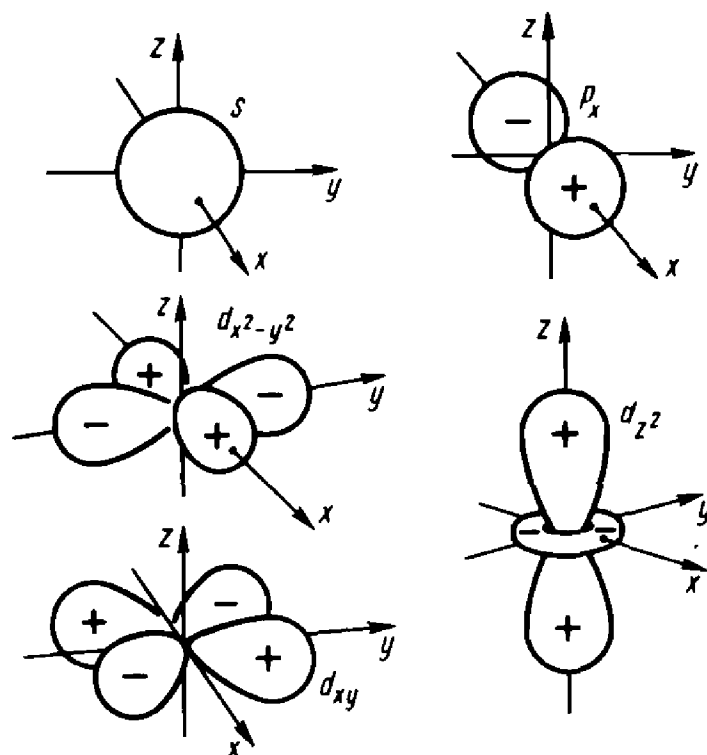


Рис. 2.4. Диаграмма угловых частей волновой функции атома водорода

Угловые части функций, приведенные в табл. 2.3, представлены диаграммами на рис. 2.4. Эти диаграммы строят следующим образом: в пространстве соединяют все точки, в которых сферическая гармоника имеет одно и то же числовое значение. Сечения этих поверхностей координатными плоскостями xy и xz показаны на рис. 2.5.

Сферическая гармоника s -орбитали не зависит от углов θ и φ , т. е. функция равноценна во всех направлениях. Соответственно этому вероятность нахождения электрона одинакова в любом на-

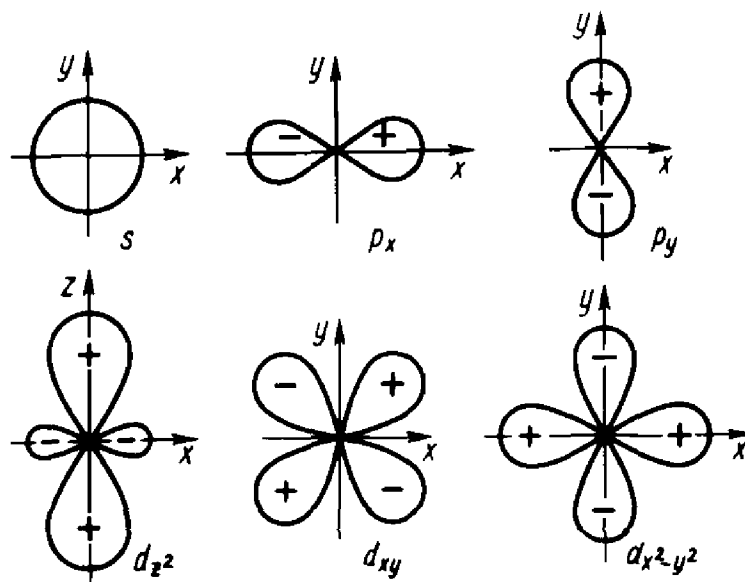


Рис. 2.5. Диаграмма угловых частей волновой функции атома водорода в координатных плоскостях

правлении. p_z -Орбиталь имеет форму объемной косинусоиды, вытянутой вдоль оси z , знак этой орбитали в некоторой точке пространства определяется знаком $\cos \theta$. p_z -Орбиталь равна нулю в любой точке плоскости xy ($\theta = 90^\circ$), которая, следовательно, является узловой плоскостью этой орбитали. Орбитали p_x , p_y имеют в качестве узловых плоскостей соответственно плоскости yz и xz . Орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} и $d_{x^2-y^2}$ имеют две взаимно перпендикулярные узловые плоскости, а s -и d_{z^2} -орбитали совсем не имеют узловых плоскостей. Общее число узлов и узловых плоскостей любой АО равно $n - 1$, где n — главное квантовое число.

Рассмотрим полную функцию водородоподобного атома. Действительные нормированные волновые функции для некоторых значений n , l и m приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Волновые функции водородоподобного атома

n	l	m	Обозначение	Функция
1	0	0	$1s$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	0	$2s$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
2	1	0	$2p_z$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta$
2	1	1	$2p_x$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \cos \varphi$
2	1	-1	$2p_y$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \sin \theta \sin \varphi$
3	0	0	$3s$	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
3	1	0	$3p_z$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0} \right) r e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cos \theta$

n	l	m	Обозначение	Функция
3	1	1	$3p_x$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \varphi$
3	1	-1	$3p_y$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \sin \varphi$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	1	$3d_{xz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$
3	2	-1	$3d_{yz}$	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$
3	2	2	$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
3	2	-2	$3d_{xy}$	$\frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

Графическое изображение полной волновой функции затруднительно, так как она зависит от трех переменных: r , θ и φ . В связи с этим используются ее различные диаграммные представления. Один из способов заключается в комбинировании двух зависимостей для угловой и для радиальной частей. Например, такой вид $2p_x$ -орбитали показан на рис. 2.6. Не обладая достаточной наглядностью, он содержит все необходимые данные для оценки значений $\Psi(r, \theta, \varphi)$ в любой точке пространства.

Лучшим способом представления полной волновой функции являются пространственные контурные карты Ψ и Ψ^2 от двух переменных (при одной фиксированной). На рис. 2.6 даны зависимости Ψ и Ψ^2 от координат x и y (при $z=0$). Для построения используют электронные вычислительные машины и созданы специальные программы. Последние включают не только вычисления функции, но

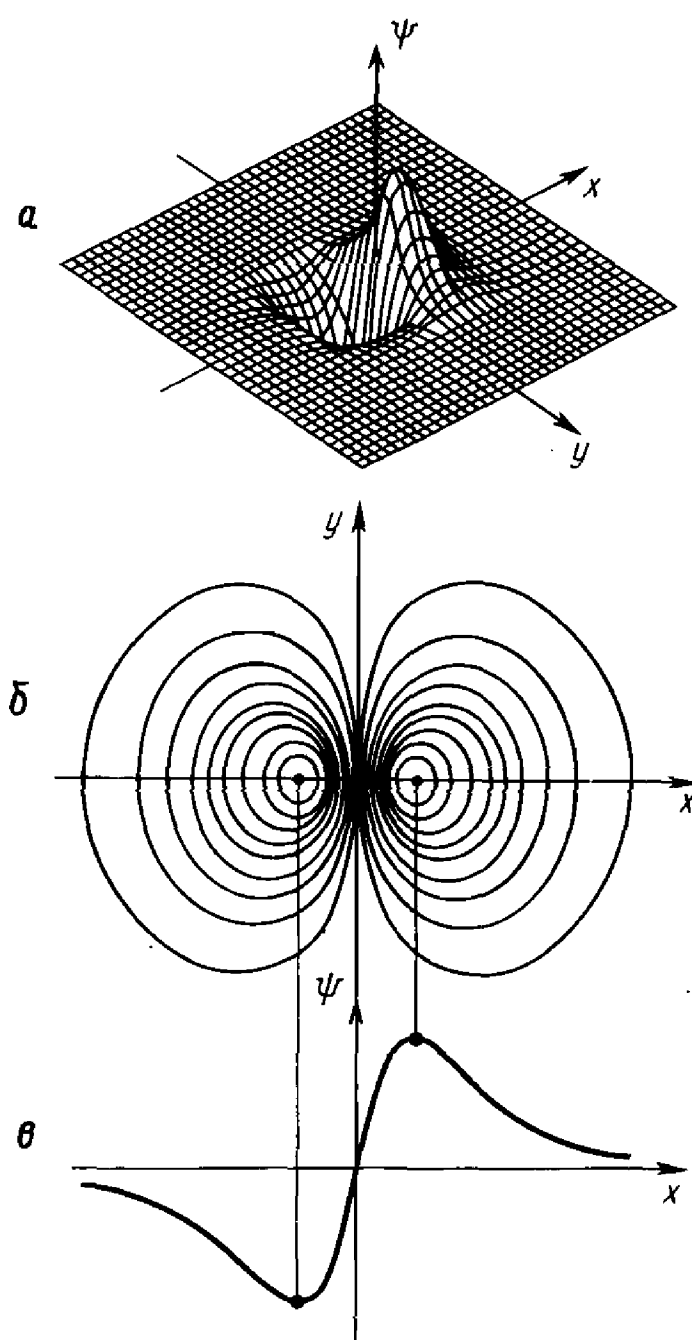


Рис. 2.6. Различные графические представления полной $2p_x$ волновой функции: *a* — трехмерное представление; *b* — контурная карта (концентрические кривые соединяют точки одинаковых значений Ψ_{2p} в плоскости xy); *в* — изменение волновой функции вдоль оси x (радиальная зависимость Ψ)

и выбор наиболее удобного масштаба и проекции, а также построение в этой проекции поверхности задаваемой функции (Ψ или Ψ^2) с помощью графопостроителя.

2.3. РАСЧЕТ РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА

Знание полной волновой функции системы позволяет вычислять любые ее свойства по соотношению (1.33). В этом разделе расчеты

подобного типа иллюстрируют вычислением некоторых важных характеристик водородоподобного атома.

Найдем среднее расстояние между ядром и электроном в основном состоянии атома водорода. Волновая функция этого состояния имеет вид (см. табл. 2.4)

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}.$$

Используя определение средней величины (1.33), найдем

$$\bar{r} = \int \Psi_{1s}^*(r) r \Psi_{1s}(r) dt = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr, \quad (2.50)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{\pi} \left(\frac{1}{a_0} \right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr.$$

Интеграл типа

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (2.51)$$

часто встречается в квантово-механических расчетах. Учитывая (2.51), получаем

$$\bar{r} = \frac{3}{2} a_0. \quad (2.52)$$

Таким образом, среднее расстояние электрона от ядра в основном состоянии атома водорода равно полутора радиусам первой боровской орбиты. В общем виде среднее расстояние между электроном и ядром для различных n и l водородоподобного атома определяется формулой

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z} \left(\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right). \quad (2.53)$$

Задача 2.5. Проверить справедливость формулы (2.53) для $2s$ - и $2p$ -функций атома водорода ($Z=1$) (см. табл. 2.4).

Задача 2.6. Определить среднее значение r^2 в основном состоянии атома водорода.

Интересно сравнить среднее расстояние $\bar{r}$ между электроном и ядром в основном состоянии атома водорода с наиболее вероятным положением электрона в атоме. Плотность вероятности нахождения электрона от ядра на расстоянии r в основном $1s$ -состоянии равна, согласно (2.47),

$$P(r) = [R_n(r)]^2 r^2 = \frac{1}{a_0^3} r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}. \quad (2.54)$$

Максимальное значение этой функции, соответствующее наиболее вероятному положению электрона, может быть найдено из ее экстремума:

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{2r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2r^2}{a_0^4} e^{-\frac{2r}{a_0}} = 0; \quad r_{\text{вер}} = a_0. \quad (2.55)$$

Наиболее вероятное расстояние электрона от ядра точно совпадает с радиусом первой боровской орбиты.

Несовпадение наиболее вероятного и среднего расстояний электрона от ядра легко понять из рис. 2.3. Плотность вероятности, определяемая функцией распределения $P(r)$, не является симметричной функцией относительно своего максимума. Существует достаточно большая вероятность найти электрон на расстояниях, больших $2a_0$, в связи с чем среднее расстояние всегда будет превышать наиболее вероятное.

Задача 2.7. Показать, что $1s$ -функция атома водорода (см. табл. 2.4) не является собственной функцией операторов T и V в отдельности, а есть собственная функция суммы $T+V$.

Задача 2.8. Для основного состояния атома водорода найти $\langle T \rangle$ и $\langle V \rangle$ и показать, что их сумма равна полной энергии E . Проверить, что

$E = -\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle V \rangle$. Эти равенства выполняются для любых многоэлектронных систем, их называют *теоремой вириала**.

*Квантово-механическая теорема вириала (от лат. vires — силы) — полный аналог подобной теоремы в классической механике, за исключением того, что в классической механике среднее берется по времени, а не по состоянию системы. В классической механике эта теорема была введена еще Клаузиусом. В квантовой механике ее впервые доказали М. Борн, В. Гейзенберг и П. Иордан (1925). Теорема вириала выполняется только для точных решений. Отклонение от этой теоремы является одним из основных тестов для проверки точности решения. О теореме вириала см. также гл. 5.

2.4. СПЕКТР ВОДОРОДОПОДОБНОГО АТОМА. ПРАВИЛА ОТБОРА

Поглощение и испускание света, а следовательно, и спектральные переходы атома подчиняются правилу частот Бора

$$h\nu = E_k - E_i, \quad (2.56)$$

где E_k и E_i — уровни энергии, соответствующие состояниям с волновыми функциями Ψ_k и Ψ_i .

Для водородоподобного атома, согласно (2.41), частота кванта поглощаемого света в результате перехода из состояния с главным квантовым числом $n-1$ в более высокоэнергетическое состояние с главным квантовым числом n определяется соотношением

$$h\nu = \frac{Z^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right]. \quad (2.57)$$

На рис. 2.7 представлены возможные значения энергетических уровней атома водорода ($Z=1$).

Спектры атомов характеризуются не только значениями энергий поглощаемых или излучаемых квантов света, т. е. их частотами, но и вероятностями этих процессов. Последние определяют интенсивности наблюдаемых полос поглощения (испускания). Вероятность электронного перехода (сила осциллятора) из состояния $\Psi_i = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ в $\Psi_k = \Psi_{n'lm'}(r, \theta, \varphi)$ зависит линейно от энергии перехода и квадратично от величины дипольного момента перехода D_{ki} (формула Малликена—Рике):

$$f_{ki} = K \Delta E_{ki} D_{ki}^2, \quad (2.58)$$

где K — коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора системы единиц, а $\vec{D}_{ki}$ определяется как

$$\vec{D}_{ki} = \langle \Psi_k | \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} | \Psi_i \rangle, \quad (2.59)$$

где $\vec{r}_{\mu}$ — радиус-вектор μ -го электрона в атоме.

Переходы, для которых $\vec{D}_{ki} = 0$, называют запрещенными в дипольном приближении. Большая часть возможных переходов в атоме запрещена, в связи с чем в спектроскопии важное значение имеют *правила отбора* для разрешенных переходов.

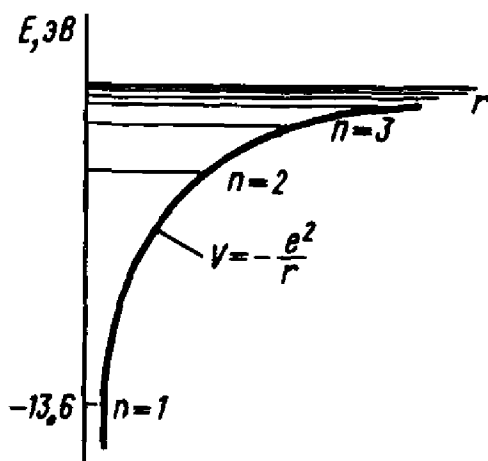


Рис. 2.7. Потенциальная энергия атома водорода и его энергетические уровни

Отметим, что переходы, запрещенные в дипольном приближении, могут иногда проявляться в атомных спектрах с очень низкой интенсивностью, если они разрешены в более высоких приближениях (квадрупольном, октупольном и т. д.). Вероятность таких переходов по сравнению с разрешенными в дипольном приближении весьма мала и обнаружить соответствующие им линии можно только с помощью высокочувствительных спектральных методов.

Правила отбора для разрешенных спектральных переходов водородного атома могут быть выведены из рассмотрения интегралов

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{n'l'm'} | x | \Psi_{nlm} \rangle &= D_{n'l'm', nlm}^x \\ \langle \Psi_{n'l'm'} | y | \Psi_{nlm} \rangle &= D_{n'l'm', nlm}^y \\ \langle \Psi_{n'l'm'} | z | \Psi_{nlm} \rangle &= D_{n'l'm', nlm}^z\end{aligned}\quad (2.60)$$

которые определяют вероятность поглощения (испускания) световой волны, поляризованной соответственно по осям x , y , z .

Собственные функции водородоподобного атома получены в сферических координатах, поэтому целесообразно интегралы (2.60) также вычислять в этих координатах. Рассчитаем сначала последний из интегралов (2.60). Учитывая, что $z = r \cos \theta$, его можно записать в виде

$$\int_0^\infty R_{n'l}(r) R_{nl}(r) r^2 dr \int_0^\pi \Theta_{l'm'}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{im'\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi. \quad (2.61)$$

Интеграл по φ не равен нулю только при $m = m'$, откуда правило отбора по квантовому числу m имеет вид:

$$\Delta m = 0. \quad (2.62)$$

Подставляя $m = m'$ в интеграл по θ , получим

$$\int_0^\pi \Theta_{l'm}(\theta) \Theta_{lm}(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (2.63)$$

Учитывая, что Θ -функции представляют собой присоединенные полиномы Лежандра (2.23), перепишем (2.63) в виде

$$\int_{-1}^1 P_l^{m'}(y) y P_l^m(y) dy, \quad (2.64)$$

где $y = \cos \theta$.

Для присоединенных полиномов Лежандра существует рекуррентное соотношение

$$(l - |m| + 1) P_{l+1}^{m'}(y) - (2l + 1) y P_l^{m'}(y) + (l + |m|) P_{l-1}^{m'}(y) = 0. \quad (2.65)$$

Используя (2.65), представим (2.64) как

$$\int_{-1}^1 P_l^m \left(\frac{l' - |m| + 1}{2l' + 1} P_{l'+1}^m + \frac{l' + |m|}{2l' + 1} P_{l'-1}^m \right) dy. \quad (2.66)$$

Присоединенные полиномы Лежандра ортогональны (см. задачу 2.3), поэтому интеграл (2.66) отличен от нуля только при выполнении соотношения $l = l' + 1$ или $l = l' - 1$, что приводит к правилу отбора по орбитальному числу

$$\Delta l = \pm 1. \quad (2.67)$$

Оценка интеграла по r в (2.61) намного труднее. Отметим только, что для уровней с различными значениями главного квантового числа n не существует каких-либо ограничений в спектральных переходах.

Правила отбора (2.62) и (2.67) справедливы только при поглощении света, поляризованного по оси z . Расчет величин $D_{n'l'm', nlm}^x$ и $D_{n'l'm', nlm}^y$ приводит к правилам отбора для циркулярно поляризованного света, т. е. поляризованного вдоль осей x и y :

$$\Delta l = \pm 1; \Delta m = \pm 1. \quad (2.68)$$

Выделение правил отбора для поглощения света, поляризованного в различных направлениях, имеет смысл только в том случае, когда одно из направлений пространства, например ось z , задано условиями эксперимента. Такая ситуация реализуется, например, при изучении спектров атомов в магнитном поле (эффект Зеемана) или электрическом (эффект Штарка), где направление поля связывается с направлением оси z . В обычных экспериментах все направления в пространстве неразличимы и единственным правилом отбора является требование $\Delta l = \pm 1$.

Таким образом, в спектрах одноэлектронных атомов проявляются переходы из s -состояния только в p -состояние, из p -состояния — в s - и d -состояния, из d -состояния — в p - и f -состояния. Остальные переходы относятся к запрещенным и не регистрируются в спектрах указанных атомов.

Важным следствием правил отбора является то, что водородоподобные атомы не из всех возбужденных состояний могут перейти в основное состояние за короткое время. Например, переход из состояния с волновой функцией Ψ_{200} в основное состояние Ψ_{100} запрещен правилом отбора (2.67). Переход $\Psi_{200} \rightarrow \Psi_{100}$ может произойти только за счет внешнего воздействия или вследствие безызлучательной дезактивации, которая возникает в результате столкновений атомов. Долгоживущие возбужденные состояния называют *метастабильными*.

2.5. УГЛОВЫЕ МОМЕНТЫ АТОМА

Понятие углового момента (момента импульса) особенно важно при классификации состояний атомных и молекулярных систем. Угловые моменты дают возможность прояснить физический смысл квантовых чисел l и m .

2.5.1. Операторы квадрата и проекции углового момента

В классической механике момент импульса отдельной частицы определяется как

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}, \quad (2.69)$$

где $\vec{r}$ — радиус-вектор частицы; p_x, p_y, p_z — проекции ее импульса на координатные оси. Используя выражение (2.69) и правила преобразования классических соотношений к виду квантово-механических операторов, получим операторы компонент углового момента:

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \\ L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \\ L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.70)$$

Квадрат углового момента L^2 можно выразить через операторы проекций импульса:

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (2.71)$$

Выражения (2.70) и (2.71) в сферических координатах имеют вид

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \\ L_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}; \\ L^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Используя (2.70), легко доказать коммутационные соотношения

$$\begin{aligned} L_x L_y - L_y L_x &= i\hbar L_z; \\ L_y L_z - L_z L_y &= i\hbar L_x; \\ L_z L_x - L_x L_z &= i\hbar L_y \end{aligned} \quad (2.73)$$

и

$$\begin{aligned} L^2 L_z - L_z L^2 &= 0; \\ L^2 L_y - L_y L^2 &= 0; \\ L^2 L_x - L_x L^2 &= 0. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Задача 2.9. Доказать коммутационные соотношения (2.73) и (2.74).

В соответствии с одним из основных законов квантовой механики соотношения (2.73) и (2.74) показывают, что нельзя одновременно измерить две компоненты углового момента, т. е. нельзя с любой заданной степенью точности определить направление вектора углового момента в пространстве. В то же время можно одновременно измерить одну из компонент углового момента и величину его квадрата и, следовательно, знать вместе со значением одной из проекций скалярную величину углового момента.

2.5.2. Физический смысл квантовых чисел l и m

Найдем собственные значения L^2 . Для этого необходимо решить уравнение

$$\hat{L}^2 \Psi = L^2 \Psi. \quad (2.75)$$

Операторы $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$ коммутируют с гамильтонианом H , т. е.

$$\hat{L}^2 \hat{H} - \hat{H} \hat{L}^2 = 0; \quad \hat{L}_z \hat{H} - \hat{H} \hat{L}_z = 0. \quad (2.76)$$

Задача 2.10. Доказать, что операторы L^2 , H и L_z подчиняются коммутационным соотношениям (2.76).

Если два оператора коммутируют, то можно выбрать систему базисных функций так, чтобы они являлись собственными функциями обоих операторов (см. разд. 1.1). Следовательно, найденные при решении уравнения Шрёдингера собственные функции оператора H (см. табл. 2.4) являются собственными функциями операторов L^2 и L_z . Используя выражение оператора L^2 (2.72), запишем уравнение (2.75) в явном виде:

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Psi = L^2 \Psi, \quad (2.77)$$

где $\Psi = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$.

Разделяя переменные, получим

$$\frac{\sin^2 \theta}{\Theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{L^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}. \quad (2.78)$$

Часть равенства, содержащая функцию Φ , совпадает с (2.11). Следовательно, правая и левая части уравнения (2.78) могут быть приравнены к m^2 . Тогда для Θ -функции имеем

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0. \quad (2.79)$$

Сравнивая (2.79) с (2.12), легко заметим, что они совпадают, если

$$C = \frac{L^2}{\hbar^2}. \quad (2.80)$$

Но уравнение (2.12) имеет конечные решения только при выполнении условия (2.20); следовательно, функция Θ будет решением (2.79) при

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1); \quad (2.81)$$

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)}. \quad (2.82)$$

Таким образом, квантовое число l , называемое обычно *орбитальным квантовым числом*, определяет значение углового момента. Так как орбитальное квантовое число принимает лишь целочисленные значения, то величина углового момента атома также принимает дискретные значения, т. е. квантуется. Для состояний с $l=0$ (s -функции) угловой момент равен нулю. Это объясняется сферической симметрией s -орбитали, т. е. независимостью формы орбитали от углов θ и φ .

Найдем теперь собственные значения оператора $\hat{L}_z$. Для этого необходимо решить уравнение

$$\hat{L}_z \Psi = L_z \Psi \quad (2.83)$$

или

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = L_z \Psi. \quad (2.84)$$

Подставляя Ψ из (2.6) и Φ из (2.19) в (2.84), получим

$$L_z = m\hbar \quad (2.85)$$

Квантовое число $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ характеризует значение проекции углового момента на выбранную ось. В конкретном физическом

эксперименте такая ось задается, например, направлением приложенного поля.

Отметим, что собственное значение оператора абсолютной величины момента (2.81) всегда больше максимального значения ($\hbar$) его проекции на любую выбранную ось. Действительно, при равенстве полного углового момента одной из его проекций $L = L_z$ две остальные проекции должны точно быть равны нулю. Это означало бы, что все три компоненты углового момента могут быть одновременно точно измерены, что противоречит коммутационным соотношениям (2.73) и, следовательно, принципу неопределенности Гейзенберга.

2.5.3. Магнитный орбитальный момент атома

С угловыми механическими моментами атомов связаны их магнитные моменты. Выражение для магнитного момента электрона можно получить с помощью квантово-механического формализма, однако можно воспользоваться более наглядными классическими аналогиями.

Электрон, движущийся по замкнутой орбите, создает магнитное поле. На расстояниях, больших по сравнению с размерами орбиты, создаваемое поле можно вычислять как поле магнитного диполя:

$$|\mu| = I\Omega, \quad (2.86)$$

где I — величина тока; Ω — площадь орбиты.

Для круговой орбиты с радиусом r магнитный момент равен (в электромагнитных единицах)

$$\vec{\mu} = \frac{\pi r^2 I}{c}. \quad (2.87)$$

Через определенную точку орбиты электрон проходит $\frac{v}{2\pi r}$ раз в секунду (v — скорость электрона). Так как заряд электрона равен $-e$, то сила этого кругового тока равна

$$I = -\frac{ev}{2\pi r}. \quad (2.88)$$

Из соотношений (2.87) и (2.88), учитывая что скаляр углового момента $L = m_e v r$, следует

$$\mu = -\frac{em_e v r}{2m_e c} = -\frac{e}{2m_e c} L = -\gamma L, \quad (2.89)$$

где $\gamma = \frac{e}{2m_e c}$ — гиромагнитное отношение.

Так как, согласно (2.82), $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, то

$$\mu = -\sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2m_e c}. \quad (2.90)$$

Величина $\frac{e\hbar}{2m_e c} = \beta_m = 9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тс представляет собой атомную единицу магнитного момента, называемую *магнетоном Бора*.
Величина

$$\gamma = \frac{e}{2m_e c} \quad (2.91)$$

в уравнении (2.89) имеет физический смысл отношения величин магнитного момента к механическому.

Проекция вектора орбитального момента $\vec{\mu}$ на выбранное направление, например ось z , связана с проекцией углового магнитного момента с помощью гиромагнитного отношения

$$\mu_z = -\gamma L_z = -\gamma m\hbar = -m\beta_m. \quad (2.92)$$

Наличие магнитного момента атома, связанного с орбитальным движением электрона, обуславливает его взаимодействие с магнитным полем. Энергия такого взаимодействия согласно классической электродинамике равна

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -|\vec{\mu}| |\vec{B}| \cos \theta, \quad (2.93)$$

где $\vec{B}$ — вектор индукции магнитного поля; θ — угол между $\vec{\mu}$ и $\vec{B}$. Приняв за ось z направление поля $\vec{B}$, получим

$$|\vec{\mu}| \cos \theta = \mu_z = -m\beta_m, \quad (2.94)$$

откуда

$$E = m\beta_m |\vec{B}|. \quad (2.95)$$

Уровни энергии, определенные выражением (2.95), отстоят друг от друга на величину $\beta_m |\vec{B}|$, не зависящую от l и m .

Итак, в магнитном поле энергия атома водорода зависит не только от главного квантового числа n , но и от магнитного квантового числа m (последнее и получило отсюда свое название).

2.5.4. Спин электрона

Экспериментальные данные (опыты Штерна — Герлаха, тонкая структура спектров щелочных металлов и др.) привели к выводу о том, что нельзя описать движение электрона только с помощью классических координат и импульса. Необходимо ввести понятие о собственном угловом моменте количества движения электрона и о собственном магнитном моменте электрона. В 1925 г. Г. Гаудсмит и С. Уленбек предположили, что электрон обладает собствен-

ным моментом количества движения $\vec{S}$, который не связан с его орбитальным движением. Полный момент количества движения электрона равен

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{S}. \quad (2.96)$$

Собственный момент электрона раньше пытались отождествить с моментом импульса, возникающим вследствие его вращения вокруг своей оси. Отсюда принятое для обозначения собственного момента количества движения электрона название «спин» (от англ. spin — верчение), хотя такая аналогия неосновательна потому, что электрон не является классической частицей.

Поскольку спин не имеет классического аналога, отсутствует и соответствующее ему классическое соотношение, выраженное через координаты и импульс. В связи с этим невозможно получить в явном виде оператор спинового момента, пользуясь правилами написания квантово-механических операторов.

Однако возможно все же определить функциональное отношение между операторами квадрата собственного углового момента S и его проекциями S_x , S_y , S_z , которые вводятся по аналогии с соответствующими операторами углового момента L^2 , L_x , L_y , L_z :

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2. \quad (2.97)$$

Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям (2.98), аналогичным (2.73):

$$\begin{aligned} [S_x, S_y] &= i\hbar S_z; \\ [S_y, S_z] &= i\hbar S_x; \\ [S_z, S_x] &= i\hbar S_y. \end{aligned} \quad (2.98)$$

Оператор S^2 коммутирует с операторами проекции спина

$$[S^2, S_x] = [S^2, S_y] = [S^2, S_z] = 0. \quad (2.99)$$

Согласно данным эксперимента, имеются только две возможные спиновые ориентации электрона в магнитном поле, вследствие чего для каждого электрона можно иметь только две собственные функции операторов S^2 и S_z . Эти функции обозначаются символами α и β и удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} S_z \alpha &= s\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha; & S^2 \alpha &= \hbar^2 s(s+1)\alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\alpha, \\ S_z \beta &= -s\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta; & S^2 \beta &= \hbar^2 s(s+1)\beta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\hbar^2\beta. \end{aligned} \quad (2.100)$$

Спиновые функции предполагаются ортонормированными:

$$\int \alpha^2 ds = \int \beta^2 ds = 1; \int \alpha \beta ds = 0. \quad (2.101)$$

Из уравнений (2.100) следует, что $|S| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$, а проекции вектора спинного углового момента на направление оси z равны $\pm \frac{1}{2} \hbar$.

По аналогии с орбитальным магнитным моментом вводится спинный магнитный момент электрона

$$\mu_s = \gamma_s S. \quad (2.102)$$

Для согласия с опытом спинное гиромантическое отношение γ_s необходимо принять равным 2 (в единицах $\frac{e}{2mc} = \gamma$), а не 1, как для орбитального магнитного момента (ср. (2.89)). Тогда

$$\mu_s = 2S \frac{e}{2mc} = 2 \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \beta_m. \quad (2.103)$$

Дирак показал, что множитель 2 возникает из релятивистского рассмотрения электрона. Недавние теоретические и экспериментальные исследования показывают, что множитель в (2.103) немного больше 2 и равен 2,0023.

Аналогично (2.92) для проекции спинного магнитного момента принимается

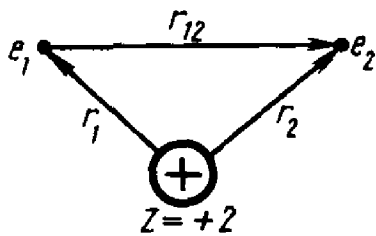
$$\mu_{sz} = 2m_s \beta_m = \pm \beta_m, \quad (2.104)$$

где m_s — спинное магнитное квантовое число, которое, как видно из (2.104), принимает значение только $\pm 1/2$. Из выражения (2.104) наиболее четко видна связь множителя 2 с экспериментом. В опыте Штерна—Герлаха расщепление пучков на экране при выходе из магнитного поля таково, каким оно было бы при собственном магнитном моменте электрона, имеющем проекцию на ось z , равную $\pm \beta_m$.

ГЛАВА 3

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

В гл. 2 указано, что атом водорода и водородоподобные ионы являются единственными атомарными системами, для которых могут быть получены точные волновые функции путем прямого решения уравнения Шрёдингера. Уже для следующего за водородом элемента периодической системы — гелия — на этом пути возникают непреодолимые трудности. Смысл их становится понятным из



рассмотрения оператора полной энергии атома гелия, в котором в поле ядра с зарядом +2 находится два электрона (рис. 3.1):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (3.1)$$

Рис. 3.1. Координаты электронов в атоме гелия

Основное отличие гамильтониана (3.1) от гамильтониана атома водорода (2.2) заключается в том, что оператор потенциальной энергии включает не только члены, описывающие притяжение электронов к ядру, но и член межэлектронного отталкивания. Его величина зависит от координат обоих электронов ($r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$), что не позволяет разделить переменные в любой координатной системе. По этой причине точное аналитическое решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (3.1) невозможно.

Для более сложных атомов с несколькими электронами необходимо учесть энергию отталкивания всех электронов. Гамильтониан многоэлектронного атома с n электронами и зарядом ядра Z имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j}^n \sum_{j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (3.2)$$

Здесь первый член — оператор кинетической энергии электронов; второй — оператор потенциальной энергии взаимодействия n электронов с ядром; третий — оператор энергии межэлектронного отталкивания.

Для атомов с двумя (и более) электронами волновые функции могут быть получены лишь с помощью тех или иных приближенных методов.

3.1. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ХАРТРИ

Одним из наиболее эффективных методов решения задач квантовой химии является метод самосогласованного поля, предложенный в 1927 г. Хартри*. Идея этого метода заключается в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме со всеми остальными заменяется взаимодействием с усредненным полем, создаваемым ядром и остальными электронами. Это позволяет заменить в уравнении (3.2) потенциал типа $\frac{1}{r_{ij}}$, зависящий от координат двух элект-

*Хартри Дуглас Рэйнер (1897—1958) — известный английский физик-теоретик, один из создателей метода квантово-механического расчета многоэлектронных атомов. Работал также в области математической физики и вычислительной техники.

ронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона.

Рассмотрим схему метода Хартри более подробно. Полная волновая функция атома в этом методе записывается в виде произведения волновых функций отдельных электронов:

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_n(n)^* \quad (3.3)$$

Форма этого соотношения предполагает независимость движения каждого электрона в атоме от всех остальных. Согласно вариационному принципу (1.48), энергия системы E , вычисленная с приближенной функцией (3.3), будет всегда выше истинного значения энергии E_1 :

$$E = \int \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^n \sum_{j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi_1(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) d\tau_1 \dots d\tau_n \quad (3.4)$$

Вынесем в выражении (3.4) суммирование по i за знак интеграла:

$$E = \sum_{i=1}^n \int \Psi_1(1) \dots \Psi_n(n) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \times \\ \times \Psi_1(1) \dots \Psi_n(n) d\tau_1 \dots d\tau_n \quad (3.5)$$

В выражении (3.5) первые два члена в фигурных скобках зависят только от координат i -го электрона, а третий член зависит одновременно от координат i -го и j -го электронов. Это позволяет нам записать (3.5) в следующем виде:

$$E = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\int \Psi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi_i(i) d\tau_i \right) \dots \left(\int \Psi_1^2(1) d\tau_1 \right) \dots \right. \\ \left. \dots \left(\int \Psi_n^2(n) d\tau_n \right) + \frac{e^2}{2} \sum_{j(\neq i)}^n \left(\iint \frac{\Psi_i^2(i)\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \right) \left(\int \Psi_1^2(1) d\tau_1 \right) \dots \right. \\ \left. \dots \left(\int \Psi_n^2(n) d\tau_n \right) \right\}.$$

Вследствие ортонормированности функций $\Psi_i(i)$ все интегралы в круглых скобках равны 1; следовательно,

*Здесь и далее волновые функции полагаются действительными, вместо координат $q_1, q_2, \dots, q_n$ для сокращения записи использованы индексы 1, 2, ..., n .

$$E = \sum_{i=1}^n \left\{ \int \Psi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi_i(i) d\tau_i + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{2} \sum_{j(i \neq i)}^n \iint \frac{\Psi_i^2(i) \Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \right\} \quad (3.6)$$

или

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n J_{ij}, \quad (3.7)$$

где введены обозначения

$$H_i = \int \Psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \Psi_i(i) d\tau_i, \quad (3.8)$$

$$J_{ij} = e^2 \iint \Psi_i^2(i) r_{ij}^{-1} \Psi_j^2(j) d\tau_i d\tau_j. \quad (3.9)$$

Интеграл H_i , называемый *основным*, представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали Ψ_i и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

Интеграл J_{ij} , называемый *кулоновским*, представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях Ψ_i и Ψ_j . Неизвестные функции Ψ_i находят из минимума полной энергии (3.6) при дополнительном условии ортонормированности функций:

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}. \quad (3.10)$$

Для этого составляется новая функция (функционал)*:

$$\Phi = E - \sum_{i,j}^n \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j d\tau = E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \Psi_i^2 d\tau, \quad (3.11)$$

где коэффициенты ε_{ij} называют множителями Лагранжа.

Равенство нулю первой вариации $\delta\Phi$ — необходимое условие экстремальности, из которого находят функции Ψ_i :

$$\delta\Phi = \delta E - \delta \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \Psi_i^2 d\tau \right) = 0. \quad (3.12)$$

Проводя варьирование в (3.6) по функциям Ψ_i , из выражения (3.12) получим

*Более строгий вывод уравнений Хартри и Хартри—Фока см.: Фок В. А. Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976.

$$\sum_{i=1}^n \int \delta \Psi_i(i) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\Psi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j - \varepsilon_i \right\} \times \\ \times \Psi_i(i) d\tau_i = 0. \quad (3.13)$$

В выражении (3.13) левая часть равна нулю для любых вариаций всех $\delta \Psi_i$ ($i=1, 2, \dots$) только в том случае, если равны нулю одновременно коэффициенты при всех $\delta \Psi_i$, т. е. справедливы уравнения

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right\} \Psi_i(i) = \varepsilon_i \Psi_i(i), \quad (3.14) \\ i=1, 2, \dots$$

Уравнения (3.14) впервые были получены Хартри и названы его именем. Такие уравнения называют также *одноэлектронными уравнениями*. Из уравнений типа (3.14) следует, что ε_i ($i=1, 2, \dots$) описывает энергию электрона на i -й орбитали атома с гамильтонианом Хартри, представленным в фигурных скобках в уравнении (3.14). Гамильтониан Хартри для i -го электрона отличается от точного гамильтониана i -го электрона в атоме [i -е члены в (3.2)] заменой электростатического взаимодействия электронов [последний член в (3.2)] эффективным потенциалом

$$V_{\text{эфф}}(\vec{r}_i) = e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j, \quad (3.15)$$

который представляет собой усредненное электростатическое взаимодействие i -го электрона со всеми остальными электронами.

Поясним это подробнее. Найдем среднее значение $\frac{e^2}{r_{ij}}$ по волновой функции i -го электрона, которое, согласно (3.14), равно

$$\left(\frac{e^2}{r_{ij}} \right)_{\text{среднее по } j} = e^2 \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j.$$

Проводя суммирование этих средних величин по всем j , получим $V_{\text{эфф}}(\vec{r}_i)$ (3.15). Вернемся к уравнениям (3.14), умножим каждое из них слева на $\Psi_i(i)$ и проинтегрируем полученное соотношение по координатам i -го электрона по всему пространству. Тогда с учетом обозначений (3.8) и (3.9) получим выражение орбитальных энергий через основной и кулоновские интегралы:

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{j(\neq i)}^n J_{ij}. \quad (3.16)$$

Учитывая (3.16), выражение для полной энергии (3.7) можно записать в другом виде:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^n J_{ij}. \quad (3.17)$$

Каждое из уравнений системы (3.14) содержит координаты одного электрона, но, чтобы его составить, нужно знать заранее потенциал $V_{\text{эфф}}(\vec{r}_i)$, который зависит от искоемых функций $\Psi_j(j)$ ($j \neq i$). Преодолеть эту трудность можно лишь использовав метод последовательных приближений. В качестве начальных волновых функций Ψ_j берут какие-либо пробные орбитали $\Psi_j^{(0)}$, например орбитали водородоподобного атома. С исходным набором функций $\Psi_j^{(0)}$ рассчитываются интегралы (3.8) и (3.9), а затем решаются уравнения (3.14) для каждого i . Найденные таким образом функции первого приближения $\Psi_j^{(1)}$ используют для нахождения соответствующих энергий межэлектронного взаимодействия. Обычно новые величины энергий сильно отличаются от первоначальных, что связано с неточностью исходных функций $\Psi_j^{(0)}$. В связи с этим находят функции следующего приближения $\Psi_j^{(2)}$ и т. д. Критерием получения достаточно хороших Ψ_j является совпадение с заданной точностью величин (3.15), рассчитанных для $\Psi_j^{(n)}$ и $\Psi_j^{(n+1)}$, т. е. потенциалы (3.15) должны быть согласованы с функциями Ψ_j . Это требование обуславливает название метода самосогласованного поля (ССП). Идею метода СПП широко используют в квантовой химии. Пример проведения самосогласования будет приведен в гл. 8.

Потенциал (3.15) в общем случае не является сферически-симметричным, т. е. зависит от углов θ и φ . Учет несферичности потенциала — достаточно сложная задача, а полученные поправки не приводят к существенному улучшению конечного результата. В связи с этим используют обычно усредненное по всем направлениям (θ и φ) потенциальное поле, т. е. потенциал (3.15) заменяется сферически-симметричным потенциалом (так называемая аппроксимация центрального поля):

$$\overline{V_{\text{эфф}}(\vec{r}_i)} = \sum_{j(i \neq i)}^n \frac{e^2}{4\pi} \iiint \frac{|\Psi_j^2(j)|^2}{r_{ij}} r_i^2 \sin \theta_i d\varphi_i d\tau_j, \quad (3.18)$$

где интегрирование в отличие от (3.15) ведется еще и по угловым переменным θ_i и φ_i i -го электрона (но не по r_i).

В приближении (3.18) волновая функция многоэлектронного атома сохраняет вид водородоподобной функции

$$\Psi_i = R_i(r) Y_i(\theta, \varphi), \quad (3.19)$$

который позволяет классифицировать атомные орбитали Хартри по типу функций s , p , d и т. д., как и в одноэлектронном атоме.

Таким образом, для нахождения решений уравнений Хартри (3.14) необходимо найти только радиальную функцию $R_i(r)$. Функции $R_i(r)$ должны быть решениями уравнения

$$\frac{d^2 R_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_i}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|\Psi_j^2|}{r_{ij}} r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i d\tau_j \right] R_i = 0, \quad (3.20)$$

аналогично (2.28). Уравнения (3.20) получены из (2.28) путем добавления потенциала (3.18). Эти интегродифференциальные уравнения значительно сложнее, чем уравнение для водородоподобного атома, и их решают численным интегрированием. В связи с этим волновая функция получается не в аналитической форме, а в виде таблиц числовых значений радиальной функции (или других функций на ее основе) от координат электронов. На рис. 3.2 приведено полученное по методу Хартри решение уравнения (3.20) для $1s$ - и $2s$ -электронов атома Be, $P(r)$ вычисляют по соотношению (2.47). Из сравнения рис. 2.3 и 3.2 можно заметить, что радиальное распределение, полученное по методу Хартри, качественно аналогично распределению в водородоподобном атоме.

Если просуммировать электронные плотности дважды заполненных уровней с данным орбитальным квантовым числом l по всем возможным m , то получим выражение для функции $\Psi^2(r, \theta, \varphi)$:

$$\begin{aligned} \Psi^2(r, \theta, \varphi) &= 2 \sum_{m=-l}^l |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \\ &= 2 |R_{nl}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Воспользовавшись свойством сферических гармоник

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}, \quad (3.22)$$

получим

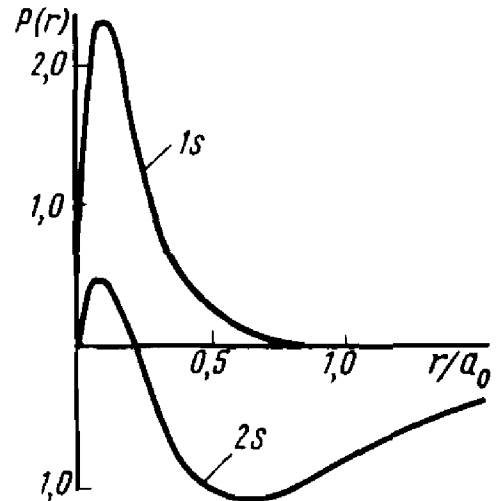


Рис. 3.2. Функция $P(r)$, полученная по методу Хартри для $1s$ - и $2s$ -электронов атома бериллия

$$\Psi^2 = \left[\frac{2l+1}{2\pi} \right] |R_{nl}(r)|^2. \quad (3.23)$$

Таким образом, распределение электронной плотности в атоме, в котором полностью заполнены все орбитали с данным l , является сферически-симметричным (не зависит от координат θ и φ).

Задача 3.1. Проверить соотношение (3.22) для s -, p -, d -функций атома водорода.

3.2. ПРИНЦИП ПАУЛИ И ОПРЕДЕЛИТЕЛИ СЛЭТЕРА

Волновая функция многоэлектронного атома, представленная в виде произведения одноэлектронных функций по типу (3.3), не удовлетворяет принципу Паули. Действительно, для двухэлектронной системы функция (3.3) примет вид

$$\Psi' = \Psi_1(1)\Psi_2(2). \quad (3.24)$$

Операция перестановки электронов ведет к новой функции

$$\Psi'' = \Psi_1(2)\Psi_2(1), \quad (3.25)$$

причем $\Psi' \neq \Psi''$. Антисимметричную волновую функцию можно получить в виде линейной комбинации Ψ' и Ψ'' :

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1). \quad (3.26)$$

Перестановка электронов в (3.26) меняет знак Ψ на обратный, что и является условием антисимметричности. Выражение для Ψ (3.26) удобно записать в виде определителя второго порядка:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (3.27)$$

Здесь и далее под $\Psi_i(i)$ понимается функция, зависящая как от пространственных r_i , так и от спиновых переменных σ_i i -го электрона (см. разд. 2.5.4):

$$\Psi_i(i) = \Psi_i(\vec{r}_i, \sigma_i), \quad \sigma_i = \pm 1. \quad (3.28)$$

Функцию (3.28) называют спин-орбиталью. Так как гамильтониан системы (3.1) явно не зависит от спиновых переменных, спин-орбиталь Ψ_i с хорошей степенью точности можно представить в виде произведения функций, зависящих отдельно от пространственных и спиновых переменных, т. е. $\Psi_i(i) = \Psi_i(\vec{r}_i) \chi_i(\sigma_i)$, и, вводя обозначения $\chi_i(+1) = \alpha(i)$ и $\chi_i(-1) = \beta(i)$, получим

$$\Psi_i(i) = \Psi_i(\mathbf{r}_i) \alpha(i) \equiv \Psi_i; \quad (3.29)$$

$$\bar{\Psi}_i(i) = \Psi_i(\mathbf{r}_i) \beta(i) \equiv \bar{\Psi}_i. \quad (3.30)$$

В неограниченном методе Хартри—Фока (см. разд. 4.3.4) пространственные функции электронов со спинами α и β различны.

Задача 3.2. Какие из следующих функций являются полностью симметричными или антисимметричными:

- а) $f(1)g(2)\alpha(1)\alpha(2)$;
 - б) $f(1)f(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$;
 - в) $[f(1)g(2) - g(1)f(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$;
 - г) $r_{12} \exp[-a(r_1 + r_2)]$?
- (3.31)

Постройте из функций, не обладающих симметрией, симметричные и антисимметричные комбинации.

Д. Слэтер*, обобщая определение (3.27), показал, что единственной возможной формой построения полностью антисимметричной волновой функции n -электронной системы из независимых ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов является определитель n -го порядка, который называют *определителем Слэтера*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1)\Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1)\Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \equiv |\Psi_1(1) \dots \Psi_n(n)|, \quad (3.32)$$

где $(n!)^{-1/2}$ — нормировочный множитель.

Задача 3.3. Показать, что при условии ортонормированности всех Ψ_i нормировочный множитель в (3.32) равен $\frac{1}{\sqrt{n!}}$.

Перестановке двух электронов соответствует перестановка двух столбцов определителя (3.32), в результате чего он меняет свой знак, но не меняет значения. Спин-орбиталь зависит от четырех квантовых чисел: n, l, m, m_s (пространственная часть зависит от n, l, m , а спиновая — от m_s). Если в системе какие-либо два электрона будут иметь одинаковый набор четырех квантовых чисел, то им

*Джон Слэтер (1903—1977) — американский физик, один из наиболее авторитетных специалистов в области квантовой теории электронных оболочек атомов и молекул, теории твердого тела.

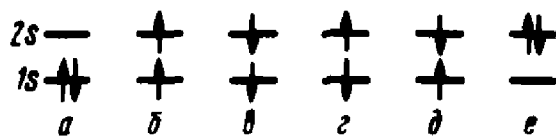


Рис. 3.3. Графическое представление распределения электронов для различных состояний атома гелия: *a* — основного; *b* — *e* — возбужденных

будут соответствовать одинаковые пространственные и спиновые функции. В этом случае две строки детерминанта (3.32) окажутся тождественными. Определители такого типа равны нулю. Заметим, что два электрона могут иметь одинаковые пространственные части, если их

спиновые функции отличны, т. е. электроны имеют противоположные спины. Два электрона системы, отличающиеся только спинами, считаются спаренными и описываются функциями (3.29) и (3.30). Система, состоящая только из спаренных электронов, называется системой с замкнутыми оболочками (закрытыми оболочками). Такая система, содержащая четное число электронов, описывается одним слэтеровским определителем:

$$\Psi = [(2n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \alpha(1) \Psi_1(r_2) \alpha(2) & \dots & \Psi_1(r_{2n}) \alpha(2n) \\ \Psi_1(r_1) \beta(1) \Psi_1(r_2) \beta(2) & \dots & \Psi_1(r_{2n}) \beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1) \beta(1) \Psi_n(r_2) \beta(2) & \dots & \Psi_n(r_{2n}) \beta(2n) \end{vmatrix}. \quad (3.33)$$

Неспаренные электроны образуют незамкнутые оболочки. Системы с нечетным числом электронов являются системами с незамкнутыми (открытыми) оболочками. В этом случае волновую функцию в общем виде более корректно представлять не одним детерминантом, а в виде линейной комбинации слэтеровских определителей (см. разд. 4.3.4).

3.2.1. Двухэлектронная система

Примером двухэлектронной системы служит атом гелия. Рассмотрим возможные распределения двух электронов между 1s- и 2s-АО атома гелия. Различные варианты распределения электронов по орбиталям атома гелия показаны на рис. 3.3, где электрон со спиновой функцией α обозначен стрелкой, направленной вверх, а со спиновой функцией β — вниз; запишем для каждого состояния слэтеровский определитель:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \alpha(1) & \Psi_1(r_2) \alpha(2) \\ \Psi_1(r_1) \beta(1) & \Psi_1(r_2) \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(r_1) \Psi_1(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) \alpha(2) \\ \beta(1) \beta(2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \alpha(1) & \Psi_1(r_2) \alpha(2) \\ \Psi_2(r_1) \alpha(1) & \Psi_2(r_2) \alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1) \alpha(2) \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) \Psi_2(r_2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \beta(1) & \Psi_1(r_2) \beta(2) \\ \Psi_2(r_1) \beta(1) & \Psi_2(r_2) \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1) \beta(2) \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \beta(1) & \Psi_1(r_2) \beta(2) \\ \Psi_2(r_1) \alpha(1) & \Psi_2(r_2) \alpha(2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \alpha(1) & \Psi_1(r_2) \alpha(2) \\ \Psi_2(r_1) \beta(1) & \Psi_2(r_2) \beta(2) \end{vmatrix};$$

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_2(r_1) \alpha(1) & \Psi_2(r_2) \alpha(2) \\ \Psi_2(r_1) \beta(1) & \Psi_2(r_2) \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_2(r_1) \Psi_2(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix},$$

где функции $\Psi_1(r_1) = 1s$, $\Psi_2(r_1) = 2s$.

Функции Ψ_s и Ψ_e имеют симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую, а функции Ψ_d и Ψ_e — антисимметричную пространственную и симметричную спиновую части. Функции Ψ_z и Ψ_d определяют тождественные состояния, и, следовательно, полная волновая функция является их линейной комбинацией, которая, например, равна

$$\Psi = \Psi_z + \Psi_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix} [\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)].$$

Эта функция также имеет антисимметричную пространственную и симметричную спиновую части.

Задача 3.4. Написать возможные определители Слэтера для всех вероятных спиновых состояний атома лития.

Таким образом, для возбужденных состояний $b - d$ двухэлектронной системы можно записать четыре спиновые функции, три из которых симметричны и отвечают триплетному состоянию (полный спин системы равен 1), а одна антисимметрична и определяет синглетное состояние (полный спин системы равен 0):

$$\text{симметричные функции} \begin{cases} \alpha(1) \alpha(2), \\ \beta(1) \beta(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)]; \end{cases}$$

антисимметричная функция $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$.

3.3. МЕТОД ХАРТРИ—ФОКА

В. А. Фок* усовершенствовал метод Хартри, представив полную волновую функцию атома вместо (3.3) в виде слэтеровского определителя (3.32). Пространственные орбитали определяются из условия минимума полной энергии системы с помощью вариационного принципа.

Рассмотрим вначале подробнее выражение для полной энергии атома:

$$E = \int \Psi^* H \Psi d\tau, \quad (3.34)$$

где оператор H имеет вид (3.2), а полная волновая функция является определителем Слэтера (3.33) (для простоты будем считать, что электронная оболочка атома замкнута и содержит $2n$ электронов). Подставляя в уравнение (3.34) выражения из (3.2) и (3.33) и проводя интегрирование по пространственным и спиновым переменным, получим формулу для полной энергии атома:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^n (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.35)$$

где K_{ij} — обменный интеграл:

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i(2) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \equiv (ij/ij). \quad (3.36)$$

Выражение (3.35) отличается от формулы полной энергии атома в методе Хартри (3.7) появлением под знаком суммы обменных интегралов (сумму $\sum \sum K_{ij}$ называют *обменной энергией*). Это обусловлено учетом требования антисимметричности волновой функции (3.33), что является принципиальным отличием метода Хартри—Фока от метода Хартри. Поясним физический смысл обменной энергии.

При учете принципа Паули два электрона с параллельными спинами не могут находиться в одной точке пространства. Следова-

*Фок Владимир Александрович (1898—1977) — выдающийся советский физик-теоретик, академик. Развил и обобщил метод Хартри для расчета стационарных состояний атомов и молекул, для описания данных по рассеянию электронов атомами, фотоэффекту и другим свойствам, определяемым электронными оболочками атомов и молекул. Метод Хартри—Фока (метод самосогласованного поля), лежащий в основе всех практических методов расчета электронных оболочек атомов и молекул, является основным в современной квантовой химии.

тельно, среднее расстояние между электронами в этом случае больше, а электростатическая энергия отталкивания меньше на величину, соответствующую обменной энергии.

Интегралы K_{ij} и J_{ij} в атомах всегда положительны. Из (3.9) и (3.36) видно, что

$$K_{ii} = J_{ii}. \quad (3.37)$$

Задача 3.5. Если ввести обозначение

$$(ij|kl) = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(1) r_{12}^{-1} \Psi_k(2) \Psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (3.38)$$

то $J_{ij} = (ii|jj)$ и $K_{ij} = (ij|ij)$. (3.39)

Покажите, что для кулоновских J_{ij} и обменных K_{ij} интегралов выполняются соотношения

$$K_{ij} \leq J_{ij}; \quad (3.40)$$

$$J_{ij} \leq \frac{1}{2} (J_{ii} + J_{jj}); \quad (3.41)$$

$$J_{ii} J_{jj} \geq J_{ij}^2. \quad (3.42)$$

Применим вариационный принцип для нахождения орбитале Ψ_i . Вывод уравнений Хартри—Фока проводится аналогично вывод уравнений Хартри. Орбитали Ψ_i по условию считаем ортонормированными, поэтому минимизация полной энергии E (3.34) должна проводиться при учете условия ортонормированности. Для этого составляется новая функция (функционал)

$$\Phi = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j d\tau = E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \Psi_i^2 d\tau, \quad (3.43)$$

где ε_{ij} — множители Лагранжа.

Полная энергия E (3.35) достигает минимума по отношению к орбиталам Ψ_i при условии обращения первой вариации δ в нуль или

$$\sum_{i=1}^n \delta H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \delta \Psi_i \Psi_i d\tau = 0. \quad (3.44)$$

Подставляя в (3.44) выражение для интегралов J_{ij} и K_{ij} из (3.9) и (3.36) и проводя в них варьирование по Ψ_i , получим

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \int \delta \Psi_i \left\{ H_i(1) \Psi_i + \sum_{j=1(j \neq i)}^n \left(2\Psi_j(1) \int \frac{\Psi_j^2(2)}{r_{12}} d\tau_2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \Psi_j(1) \int \frac{\Psi_j(2) \Psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) - \varepsilon_i \Psi_i(1) \right\} d\tau_1 = 0. \end{aligned}$$

Это равенство выполняется при любых $\delta\Psi_i$, только если выражение в фигурных скобках обращается в нуль:

$$N_i(1)\Psi_i(1) + \sum_{j=1}^n \left(2\Psi_i(1) \int \frac{\Psi_j^2(2)}{r_{12}} d\tau_2 - \Psi_j(1) \times \right. \\ \left. \times \int \frac{\Psi_j(2)\Psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (3.45)$$

Систему уравнений (3.45) называют уравнениями Хартри—Фока, которые отличаются от уравнений Хартри (3.14) появлением обменного члена [второй член в круглых скобках в (3.45)]. Таким образом, частным случаем уравнений Хартри—Фока (3.45) при пренебрежении в них обменным членом являются уравнения Хартри (3.14). Решение уравнений Хартри—Фока проводят таким же образом, как и уравнений Хартри, т. е. численно. Полученные функции Ψ_i представляют в виде таблиц. Например, в табл. 3.1 представлена радиальная функция распределения $1s$ - и $2s$ -электронов для атома бериллия.

Таблица 3.1. Радиальная функция $2\sqrt{\pi}r R(r)$ распределения электронов, полученная по методу Хартри—Фока для атома Be

$r(\text{a.e.})$	$1s$	$2s$	$r(\text{a.e.})$	$1s$	$2s$	$r(\text{a.e.})$	$1s$	$2s$
0,05	0,601	0,126	0,5	1,111	0,085	1,5	0,102	-0,638
0,1	0,988	0,205	0,6	0,931	-0,016	2,0	0,025	-0,685
0,2	1,345	0,265	0,8	0,612	-0,214	2,5	0,006	-0,617
0,3	1,385	0,243	1,0	0,381	-0,384	3,0	0,002	-0,504

На рис. 3.4 дано сравнение функции $P(r)$ ($n=3, l=1$), вычисленной из уравнений Хартри и Хартри—Фока. Легко заметить, что метод Хартри ведет к недостаточно точному радиальному распределению электронной плотности для валентных электронов.

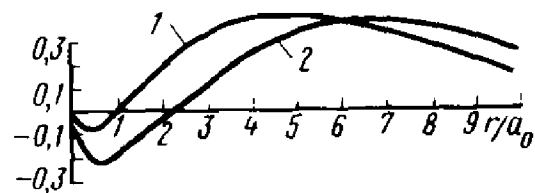


Рис. 3.4. Сравнение решений уравнений Хартри (1) с решением уравнений Хартри—Фока (2) для валентного $3p$ -электрона атома натрия [по оси ординат отложена функция $P(r)$]

Вычисленные с помощью метода Хартри—Фока электронные плотности атомов являются достаточно точными и хорошо совпадают с экспериментальными величинами. Например, на рис. 3.5 приводится сравнение радиальной электронной плотности вычисленной по методу Хартри—Фока для атома аргона с экспериментальными данными, полученными с помощью метода дифракции электронов.

Вернемся к уравнениям (3.45). Умножим обе части каждого из этих уравнений на Ψ_i слева и проинтегрируем по всему пространству, что ведет к

$$H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i. \quad (3.46)$$

В выражении (3.46) ε_i , как и в методе Хартри, соответствует полной энергии электрона, находящегося на орбитали Ψ_i . Используя формулу (3.46), выражение для полной энергии системы (3.35) можно переписать в виде

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (3.47)$$

Если при отрыве электрона с орбитали Ψ_i не происходит изменения волновых функций Ψ_j ($j \neq i$), то ε_i можно приравнять к потенциалу ионизации i -й орбитали. Этот результат известен под названием *теоремы Купманса*. Неизменность волновых функций при ионизации фактически означает отсутствие эффектов электронной реорганизации. В действительности это предположение строго не выполняется. Более правильно потенциал ионизации следует вычислять как разность полных энергий нейтрального атома и иона, причем обе величины следует получить с помощью метода Хартри—Фока. Уравнения ССП должны быть решены отдельно для нейтрального атома и иона. Однако потенциалы ионизации, вычисленные при помощи теоремы Купманса, нередко оказываются хорошим приближением к истинным потенциалам ионизации и поэтому из-за простоты вычислений используются как оценки.

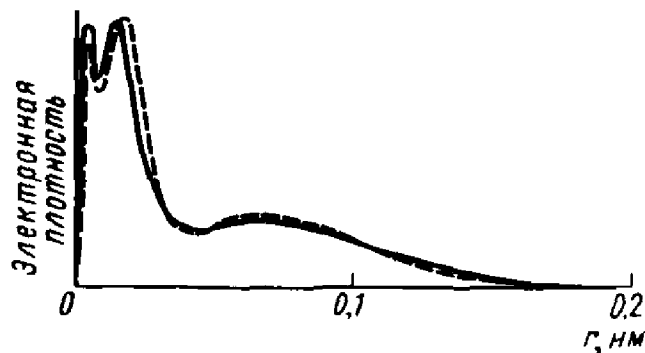


Рис. 3.5. Электронная плотность в атоме аргона в зависимости от r . Сплошная линия соответствует экспериментальным данным, пунктирная — решению уравнений Хартри—Фока

3.4. ПРИБЛИЖЕННЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Атомные орбитали (АО) Хартри—Фока вычислены для подавляющего большинства атомов и ионов. Работа с ними чрезвычайно сложна и неудобна из-за того, что АО Хартри—Фока не могут быть получены в аналитической форме и представляют собой числовые таблицы. В связи с этим предложено несколько аналитических аппроксимаций АО, являющихся приближениями к функциям Хартри—Фока.

3.4.1. Атомные орбитали Слэтера — Зенера

Наиболее распространенными и удобными приближенными функциями являются АО Слэтера—Зенера:

$$\Psi_{nlm} = N_n \left(\frac{r}{a_0} \right)^{n^*-1} \exp \left(-\xi \frac{r}{a_0} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.48)$$

где $N_n = (2\xi)^{n^*+1/2} [(2n)!]^{-1/2}$ — нормировочный множитель;

$\xi = \frac{Z - S_{\text{экp}}}{n^*}$ — орбитальная экспонента; n^* и $S_{\text{экp}}$ — постоянные числа,

определяемые в согласии с изложенными ниже правилами.

Форма волновой функции (3.48), предложенная Слэтером, тесно связана с видом атомных орбиталей водородоподобного атома (2.46). Функции (3.48) являются решениями уравнения (2.28) для радиальной части гамильтониана водородоподобного атома (2.2), в котором оператор потенциальной энергии имеет вид

$$V(r) = -e^2 \frac{Z - S_{\text{экp}}}{r} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{n^*(n^* - 1)}{r^2}. \quad (3.49)$$

При больших значениях r вторым членом можно пренебречь, тогда

$$V(r) \simeq -e^2 \frac{Z - S_{\text{экp}}}{r}. \quad (3.50)$$

Из этой формулы ясен физический смысл константы $S_{\text{экp}}$, определяющей величину экранирования заряда ядра электронами. Собственные значения гамильтониана водородоподобного атома с потенциалом (3.49) равны

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{(Z - S_{\text{экp}})^2}{(n^*)^2}, \quad (3.51)$$

или (в эВ)

$$E = -13,6 \frac{(Z - S_{\text{экp}})^2}{(n^*)^2}.$$

Формула (3.51) совпадает с формулой (2.41) для водородоподобного атома при условии определения $(Z - S_{\text{экp}})$ как эффективного заряда ядра и n^* как эффективного главного квантового числа. Константы экранирования $S_{\text{экp}}$ для элементов второго периода до атома фтора были вычислены Зенером. Слэтер аппроксимировал $S_{\text{экp}}$ и n^* для всех элементов таблицы Д. И. Менделеева так, чтобы

эти значения хорошо согласовывались с расчетами Зенера и экспериментальными данными по рентгеновской спектроскопии атомов. Правила Слэтера для определения n^* и $S_{\text{экр}}$ сводятся к ряду положений:

1) значение n^* связано с главным квантовым числом следующим образом:

n	...	1	2	3	4	5	6
n^*	...	1	2	3	3,7	4	4,2

2) постоянные экранирования $S_{\text{экр}}$ находят, распределяя орбиты по группам: $(1s)$, $(2s2p)$, $(3s3p)$, $(3d)$, $(4s4p)$, $(4d)$, $(4f)$, $(5s5p)$ и т. Все орбитали одной группы имеют одинаковую радиальную функцию. Значение $S_{\text{экр}}$ для данной орбитали является суммой вкладов вносимых отдельными электронами, т. е. вклад в $S_{\text{экр}}$ равен:

а) нулю для любых электронов, расположенных во внешних группах;

б) 0,35 от каждого электрона в той же группе, кроме рассматриваемого; в группе $1s$ вместо этого значения берется 0,30;

в) для s - и p -электронов по 0,85 от каждого электрона с главным квантовым числом на единицу меньше, чем у рассматриваемого электрона, и по 1,00 от всех электронов, расположенных еще глубже;

г) для d - и f -электронов по 1,00 от каждого электрона, расположенного во внутренних группах.

Суммируя правила а) — г), запишем формулы для вычисления констант экранирования:

$$\begin{aligned}(1s) &= 0,30 (1s - 1); \\ (2p) &= (2s) = 0,85 (1s) + 0,35 (2s + 2p - 1); \\ (3p) &= (3s) = 1,0 (1s) + 0,85 (2s + 2p) + 0,35 (3s + 3p - 1); \\ (4p) &= (4s) = 1,0 (1s + 2s + 2p) + 0,85 (3s + 3d + 3p) + 0,35 (4s + 4p - 1) \\ (3d) &= 1,0 (1s + 2s + 2p + 3s + 3p) + 0,35 (3d - 1) \text{ и т. д.}\end{aligned}$$

При вычислении констант экранирования для данной электронной конфигурации необходимо вместо $1s$, $2s$, $2p$ и т. д. в правой части равенств подставить числа электронов на данной орбитали.

Рассмотрим в качестве примера расчет констант экранирования $S_{\text{экр}}$ для разных заполненных орбиталей атома углерода в основном состоянии. Разобьем все электроны на группы $(1s)$, $(2s2p)$ в соответствии с п. 2. Тогда для $1s$ -орбитали константа экранирования равна $6 - 0,30 = 5,70$, а для $2s$ -орбитали — $6 - 3(0,35) - 2(0,85) = 3,25$.

Таким образом, валентные электроны углерода вследствие экранирования их внутренними электронами и межэлектронного отталкивания испытывают значительно более слабое притяжение к ядру, чем это можно было ожидать исходя из величины заряда ядра.

Отличие орбиталей Слэтера—Зенера от водородоподобных заключается в том, что от присоединенного полинома Лягерра оставлен только его главный член. Вследствие этого орбитали Слэтера—Зенера с одинаковыми l и m , но различными n не ортогональны друг к другу и не имеют узлов в радиальной части, в то время как водородоподобные АО имеют $n-l-1$ узлов.

Задача 3.6. Вычислить первый потенциал ионизации атомов натрия и калия.

Задача 3.7. Найти первые потенциалы ионизации для элементов серы, селена и теллура, используя правила Слэтера, и полученные результаты сравнить с экспериментальными данными.

3.4.2. Двухэкспоненциальные и гауссовские АО

Радиальные функции слэтеровского типа (3.48) недостаточно точно описывают поведение АО Хартри—Фока на небольших расстояниях от ядра. Этот недостаток можно устранить, если использовать для аппроксимации каждой АО Хартри—Фока по крайней мере две слэтеровские функции с разными орбитальными экспонентами:

$$\Psi_{nlm} = N(r^{n^*-1} e^{-\xi_1 r} + r^{n^*-1} e^{-\xi_2 r}) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.52)$$

Двухэкспоненциальные функции (3.52) дают хорошее приближение к функциям Хартри—Фока почти во всей области изменения r . Эти функции называют дубль-зета-функциями, а базисный набор, построенный на них, — дубль-зета-базисом (DZ). Из рис. 3.6, на

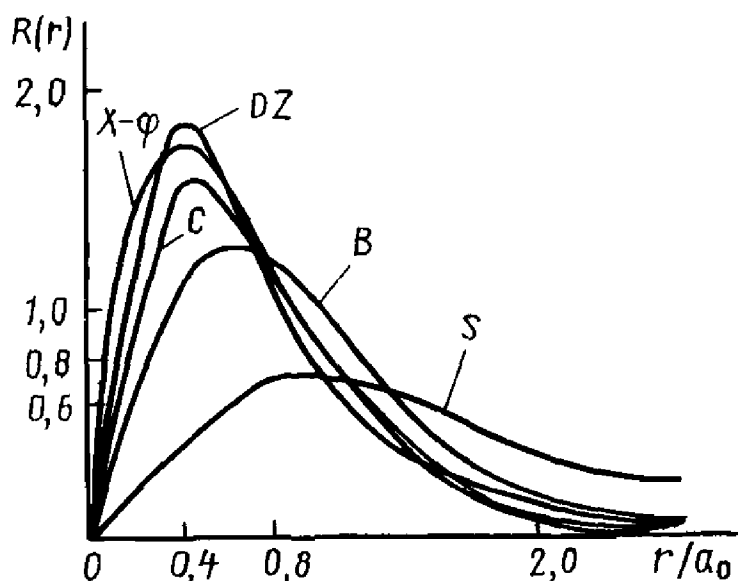


Рис. 3.6. Сравнение радиальных частей различных АО 3d-волновой функции атома железа: X—Ф — Хартри—Фока; DZ — дубль-зета (см. разд. 4.3.5); S — Слэтера

котором представлены радиальные части различных АО, видно, что дубль-зета АО дают хорошее соответствие с функциями Хартри—Фока. Слэтеровские функции являются диффузными, размазанными по всему пространству.

При расчетах волновых функций молекул широкое распространение получили *гауссовские функции* типа

$$G_{nlm} = N_n(\alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.53)$$

где N_n — нормировочный множитель; α — варьируемый параметр.

Одна слэтеровская АО аппроксимируется обычно несколькими гауссовскими функциями. Таким образом, базис гауссовских функций всегда больше базиса слэтеровских АО. Однако это компенсируется тем, что интегралы различного типа, включающие гауссовские функции, вычисляются значительно легче (подробнее см. разд. 4.3.5).

3.5. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Хартри-фоковские расчеты атомов и анализ атомных спектров показывают, что орбитальные энергии ϵ_i зависят не только от главного квантового числа n и заряда ядра Z , но и от орбитального квантового числа l . Если бы экранирование ядра внутренними электронами было полным, то энергетические уровни внешних электронов были бы идентичны уровням атома водорода. Отклонение от уровней атома водорода является непосредственной мерой влияния неполного экранирования (так называемый *эффект проникновения*). Все уровни атома лития расположены ниже соответствующих уровней атома водорода, причем сдвиг их тем меньше, чем больше угловые моменты соответствующих орбиталей, т. е. s -уровень сдвигается сильнее p -уровня, p -уровень — сильнее d -уровня и т. д. Энергии орбиталей уменьшаются с возрастанием Z . Понижение энергии орбитали уменьшается с ростом главного квантового числа n . Расщепление уровней с данным n возникает из-за межэлектронного отталкивания. В пределе при $Z \rightarrow \infty$ орбитали внутренних электронов с данными n снова становятся вырожденными по l , так как межэлектронное взаимодействие становится незначительным по сравнению с электронно-ядерным взаимодействием.

Задача 3.8. Найти первый потенциал ионизации и потенциал ионизации $3d$ -электронов атомов железа, никеля и цинка из формулы (3.51) и сравнить полученные значения с опытными величинами $I(\text{Fe})=7,89$; $I(\text{Ni})=7,69$; $I(\text{Zn})=9,39$ эВ.

3.5.1. Принцип построения периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Порядок заполнения электронами отдельных уровней в атоме определяется следующими правилами, совокупность которых называется принципом построения:

1) заполнение атомных орбиталей электронами происходит в порядке увеличения энергии орбиталей, за исключением атомов переходных металлов, у которых вначале заполняются более высокие s -орбитали, а d -орбитали остаются вакантными;

2) согласно принципу Паули на каждой АО, характеризующейся квантовыми числами n , l , m , может находиться не более двух электронов;

3) АО с одинаковыми l и n заполняются так, чтобы суммарный спин электронов был максимален, т. е. заполняется максимальное число орбиталей с разными m (правило Хунда). На рис. 3.7 показаны электронные конфигурации некоторых атомов. Каждая ячейка соответствует атомной орбитали, положение которой (в порядке увеличения энергии) в определенной группе определяется квантовыми числами n , l , m и порядком энергетических уровней (правило 1). В каждую ячейку можно поместить не больше двух электронов. Аналогичным образом можно построить электронные конфигурации всех атомов периодической таблицы.

Из приведенной на форзацах книги таблицы Д. И. Менделеева видно, что электроны в p -оболочке появляются впервые в пятом элементе — боре, d -оболочка начинает заполняться у скандия ($Z=21$), а электроны в f -оболочке появляются у церия ($Z=58$). Момент появления в атоме электронов с данным l описывается формулой

$$Z = 0,17(2l + 1)^3. \quad (3.54)$$

Для $l=1$, 2 и 3 эта формула дает после округления до ближайших целых чисел правильные значения: 5, 21 и 58. Для $l=4$ формула (3.54) приводит к $Z=124$. Это означает, что g -электроны должны впервые появиться лишь в 124-м элементе. Наиболее точные рас-

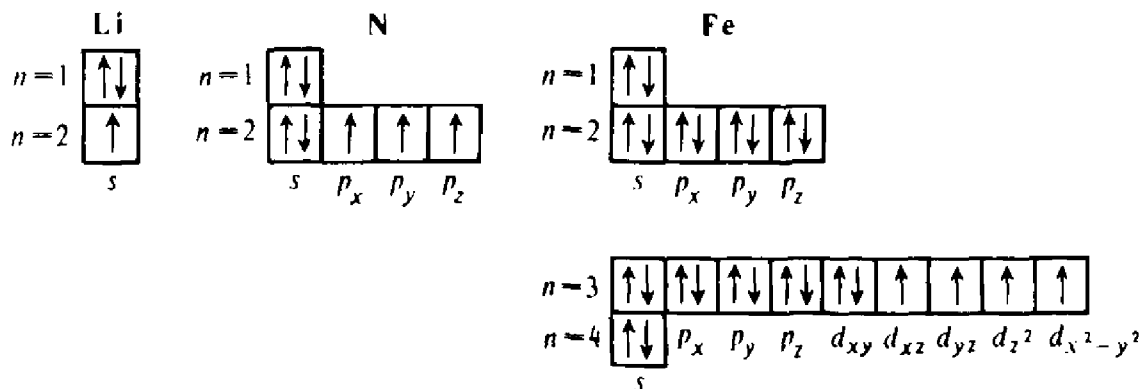


Рис. 3.7. Распределение электронов по оболочкам в атомах лития, азота и железа

четы электронных конфигураций гипотетических тяжелых атомов по методу Хартри—Фока, которые проведены вплоть до элемента с $Z=172$, показывают, что застройка g -оболочки начинается у элемента с $Z=125$.

3.5.2. Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Потенциалом ионизации атома X (I_X) называют минимальное значение энергии, необходимое для удаления электрона из атома X , т. е.



Второй, третий и т. д. потенциалы ионизации определяются как энергии, необходимые для удаления электрона от однозарядного (X^+), двухзарядного (X^{2+}) положительного иона атома X и т. д.

Основные экспериментальные методы определения потенциалов ионизации основаны на нахождении предела сходимости спектральных линий в атомных спектрах или применении метода фотоэлектронной спектроскопии. Для вычисления потенциала ионизации атома следует рассчитать его энергию до и после ионизации и взять их разность. Такая процедура получила сокращенное название Δ ССП, если расчет проводится методом Хартри—Фока. Более простой путь расчета I_X заключается в использовании теоремы Купманса.

В табл. 3.2 приведены экспериментальные и теоретически определяемые по теореме Купманса (так называемые вертикальные потенциалы ионизации) и методу Δ ССП значения потенциалов ионизации некоторых элементов.

Таблица 3.2. Вычисленные и экспериментальные значения потенциалов ионизации элементов второго и третьего периодов, эВ

Атом	Расчет		Эксперимент	Атом	Расчет		Эксперимент
	Δ ССП	теорема Купманса			Δ ССП	теорема Купманса	
Li	5,34	5,34	5,39	Na	4,95	4,96	5,14
Be	8,04	8,42	9,32	Mg	6,61	6,88	7,65
B	7,93	8,43	8,30	Al	5,51	5,71	5,98
C	10,79	11,79	11,26	Si	7,66	8,08	8,15
N	13,96	15,44	14,53	P	10,04	10,66	10,49
O	11,89	17,19	13,62	S	9,03	11,90	10,36
F	15,72	19,86	17,42	Cl	11,80	13,78	12,97
Ne	19,84	23,14	21,56	Ar	14,78	16,08	15,76

Из табл. 3.2 видно, что зачастую значения I_X , полученные с помощью теоремы Купманса, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем величины, определенные по методу Δ ССП. Причина этого кроется, вероятно, в неучете корреляционной энергии в методе Хартри—Фока (см. разд. 4.4).

Зависимость потенциалов ионизации от атомного номера имеет четко выраженный периодический характер.

1. В каждой группе периодической системы потенциал ионизации понижается с увеличением атомного номера, что связано с увеличением размера атома, в то время как тип электронной конфигурации сохраняется. Исключения составляют элементы, следующие за лантаноидами. Это является следствием так называемого лантаноидного сжатия, которое возникает из-за увеличения заряда ядра без появления более удаленных электронных уровней.

2. В каждом периоде величина I_X возрастает слева направо, наибольший потенциал ионизации имеют атомы инертных газов. В этой закономерности заметны некоторые отступления, например $I_{Be} > I_B$, $I_O < I_N$, $I_{Mg} > I_{Al}$, $I_S < I_P$. Причина отступлений: особая устойчивость замкнутых оболочек $1s^2$, $2s^2$ атома Be и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ атома Mg, а также большая устойчивость конфигураций с максимальной мультиплетностью: $1s^2 2s^2 2p^3$ атома N и $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^5$ атома P в соответствии с правилом Хунда.

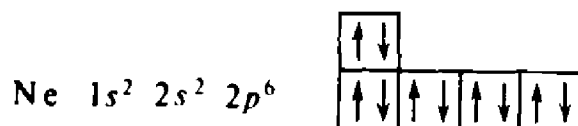
Сродством к электрону атома X (A_X) называют энергию, которая выделяется при присоединении к нейтральному атому X электрона с образованием отрицательного иона, т. е.



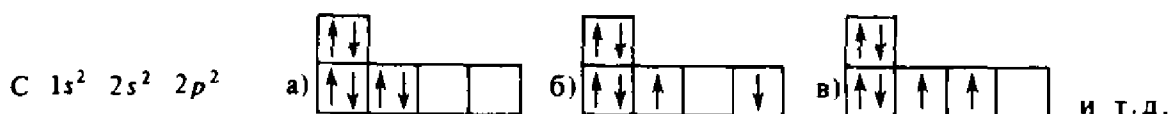
Экспериментальные методы определения сродства к электрону весьма сложны, поэтому значения A_X определены не для всех элементов таблицы Д. И. Менделеева. Впрочем, и расчет этого свойства представляет сложную задачу, хотя формальная схема проста: требуется взять разность энергий нейтрального атома и отрицательного иона. Расчет энергии последнего вносит основную ошибку. Так, например, для атомов галогенов имеем: $A_F(\text{эксп.}) = 3,45$ эВ, $A_F(\text{расч.}) = 1,36$ эВ; $A_{Cl}(\text{эксп.}) = 3,61$ эВ; $A_{Cl}(\text{расч.}) = 2,58$ эВ; $A_{Br}(\text{эксп.}) = 3,36$ эВ; $A_{Br}(\text{расч.}) = 2,58$ эВ. Для более точного расчета сродства к электрону следует использовать более строгие теории, выходящие за рамки приближения метода Хартри—Фока.

3.6. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА

В случае замкнутой электронной оболочки существует единственный способ размещения электронов по орбиталям, например для атома Ne:



В атомах с не полностью заполненными оболочками имеются уже несколько вариантов записи определителей Слэтера электронных конфигураций. Например, для атома углерода возникают следующие конфигурации:



Часть этих конфигураций может иметь одинаковую энергию, образуя вырожденный набор состояний. Конфигурация с наименьшей энергией соответствует основному состоянию атома, остальные конфигурации относятся к возбужденным состояниям. Расчет энергии каждой конфигурации можно произвести с помощью метода Слэтера. Например, для конфигураций *а*, *б* и *в* атома углерода слэтеровские детерминанты принимают соответственно следующий вид:

$$\begin{aligned}\Psi_a &= |1s\alpha \ 1s\beta \ 2s\alpha \ 2s\beta \ 2p_x\alpha, \ 2p_x\beta|, \\ \Psi_b &= |1s\alpha \ 1s\beta \ 2s\alpha \ 2s\beta \ 2p_x\alpha \ 2p_z\beta|, \\ \Psi_v &= |1s\alpha \ 1s\beta \ 2s\alpha \ 2s\beta \ 2p_x\alpha \ 2p_y\alpha|.\end{aligned}\tag{3.57}$$

Функция из (3.57), для которой средняя энергия атома углерода, вычисленная согласно (1.34), имеет наименьшее значение, определяет электронную конфигурацию основного состояния. При этом необходимо следить, чтобы используемые функции были собственными функциями операторов $\hat{S}^2$ и $\hat{L}^2$ (см. разд. 3.6 и 3.7). Расчеты такого типа достаточно трудоемки, однако они выполнены в настоящее время для всех наиболее существенных электронных конфигураций атомов периодической системы, в том числе и для еще не синтезированных сверхтяжелых элементов. Анализ этих результатов позволяет перейти к формулировке квантовых чисел многоэлектронных атомов.

3.6.1. Полные орбитальные и спиновые квантовые числа

При сильном межэлектронном взаимодействии, превышающем энергию спин-орбитального взаимодействия (см. разд. 3.6.2), квантовые числа отдельных электронов теряют физический смысл из-за их неразличимости, т. е. нельзя каждому электрону приписать собственный угловой и спиновый моменты. Имеет смысл в этом случае говорить лишь о полных орбитальном и спиновом моментах совокупности электронов. Для них действительны следующие соотношения:

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar, |\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \hbar, \quad (3.58)$$

где L и S — соответственно полное орбитальное и полное спиновое квантовые числа.

Полное орбитальное квантовое число L определяется через значения орбитальных квантовых чисел l_i отдельных электронов. L может принимать только целые положительные значения и значение, равное нулю. Замкнутые оболочки s^2 , p^6 , d^{10} и т. д. имеют полный момент L , равный нулю, и для вычисления L различных электронных систем необходимо рассматривать электроны только в незаполненных оболочках. Для двух электронов с орбитальными квантовыми числами l_1 и l_2 квантовое число L принимает значения

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2 + 1), |l_1 - l_2|, \quad (3.59)$$

всего $2l_2 + 1$ значение при $l_2 < l_1$ или $2l_1 + 1$ при $l_1 < l_2$.

Если имеется три электрона с $l_i \neq 0$, то сложение моментов может быть произведено последовательным сложением вначале l_i для двух электронов и потом сложением каждого из полученных значений результирующего L с l_3 . Например, для двух p -электронов с $l_1 = l_2 = 1$ L может принимать значения 2, 1 и 0; для двух p - и d -электронов с $l_1 = 1$ и $l_2 = 2$ $L = 3, 2, 1$.

В общем случае, когда число электронов в незамкнутых оболочках больше двух, сначала находят результирующий орбитальный момент каждой оболочки и затем последующим сложением находят результирующий орбитальный момент всего атома. Если L_1 и L_2 — результирующие моменты двух различных оболочек, то

$$L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \dots, L_1 - L_2, \quad (3.60)$$

когда $L_1 > L_2$.

Аналогично буквенным обозначениям орбиталей в атоме водорода состояния с различными L обозначают следующим образом:

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

Полное спиновое квантовое число S находится по тем же правилам. Для замкнутых оболочек $S = 0$ и значения полного спина любой электронной системы определяются спинами электронов лишь в незамкнутых оболочках. Квантовое число S полного спина для оболочек, заполненных не более чем наполовину, может принимать следующие дискретные значения:

$$S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2, \dots, \frac{1}{2} \text{ (или 0)}, \quad (3.61)$$

где N — число электронов в незамкнутой оболочке.

В зависимости от того, является ли N четным или нечетным, значения S (3.61) соответственно будут целыми или полуцелыми.

Аналогично проекциям орбитального m и спинowego m_s моментов электрона в водородоподобном атоме для многоэлектронных систем вводятся проекции полного орбитального M_L и полного спинowego M_S моментов, которые могут принимать дискретный ряд значений:

$$\begin{aligned} M_L &= L, L-1, \dots, -L+1, -L, \text{ всего } 2L+1 \text{ значений;} \\ M_S &= S, S-1, \dots, -S+1, -S, \text{ всего } 2S+1 \text{ значений.} \end{aligned} \quad (3.62)$$

3.6.2. Спин-орбитальное взаимодействие.

Квантовое число полного момента

Токи, связанные с орбитальным движением электрона и с его спином, взаимодействуют друг с другом. Каждый из этих токов создает магнитное поле, которое воздействует на другой ток. Взаимодействие магнитных полей, создаваемых токами, обуславливает зависимость орбитального и спинowego моментов количества движения совокупности электронов, его называют *спин-орбитальным взаимодействием* или *спин-орбитальной связью*. Энергия спин-орбитального взаимодействия много меньше разности энергетических уровней электронов, но, несмотря на это, она оказывает существенное влияние на стационарные состояния атома. Это влияние приводит к снятию вырождения состояний с одним и тем же квантовым числом орбитального движения. Подобное снятие вырождения служит основной причиной появления тонкой структуры атомных спектров (см. разд. 3.9) в отсутствие внешних полей. Строгое рассмотрение спин-орбитального взаимодействия возможно при решении релятивистского уравнения Дирака. Однако полуклассический подход позволяет выявить наиболее важные детали этого эффекта.

Вследствие относительности движения можно рассматривать не движение электрона вокруг ядра, а ядра вокруг электрона с той же скоростью $\vec{v}$. Движущийся положительный заряд ядра создает в месте нахождения электрона магнитное поле $\vec{B}$, равное

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c}, \quad (3.63)$$

где $\vec{E}$ — напряженность электрического поля у электрона, которую находят по обычной формуле

$$\vec{\mathcal{E}} = \frac{Ze\vec{r}}{r^3}. \quad (3.64)$$

Энергия взаимодействия магнитного поля (3.63) со спиновым магнитным моментом электрона $\vec{\mu}_s$, определяет энергию спин-орбитального взаимодействия:

$$E_{\text{со}} = -\vec{B} \vec{\mu}_s = -\frac{Ze (\vec{r} \times \vec{v}) \vec{\mu}_s}{r^3 c}. \quad (3.65)$$

Поскольку, согласно (2.103),

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{mc} \vec{S} \text{ и } \vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad (3.66)$$

а также учитывая, что вследствие релятивистских эффектов в выражение для энергии (3.65) необходимо ввести множитель $1/2$, получим

$$E_{\text{со}} = \frac{Ze^2 (\vec{r} \times \vec{p}) \vec{S}}{2m^2 c^2 r^3} = \frac{Ze^2}{2m^2 c^2 r^3} (\vec{L} \vec{S}), \quad (3.67)$$

так как $(\vec{r} \times \vec{p}) = \vec{L}$ согласно (2.69).

Для более общего случая некулоновского поля напряженность выражается через потенциал $V(r)$ как

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\partial V}{\partial r} \frac{\vec{r}}{r}. \quad (3.68)$$

Тогда выражение для энергии спин-орбитального взаимодействия (3.67) переписется в виде

$$E_{\text{со}} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\vec{L} \vec{S}). \quad (3.69)$$

Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия записывается следующим образом:

$$H_{\text{со}} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} (\vec{L} \vec{S}), \quad (3.70)$$

где $\vec{L}$ — оператор орбитального момента с компонентами (2.70), $\vec{S}$ — оператор спина электрона (см. разд. 2.5.4). Для n электронов соотношение (3.70) легко обобщается:

$$H_{\text{со}} = \frac{1}{2m^2 c^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} (\vec{L}_i \vec{S}_i) = \sum_{i=1}^n A_i(r_i) (\vec{L}_i \vec{S}_i), \quad (3.71)$$

где $A_i(r_i)$ имеет вид

$$A_i(r_i) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i}. \quad (3.72)$$

Полный оператор гамильтониана для атома складывается из операторов (3.2) и (3.71):

$$H_{\text{полн}} = H + H_{\infty}. \quad (3.73)$$

Точное вычисление энергии спин-орбитального взаимодействия можно провести только отыскав собственные функции и собственные значения оператора (3.73). Такая процедура достаточно трудоемка, однако, поскольку величина энергии спин-орбитального взаимодействия мала по сравнению с разностью энергий соседних уровней E_i и E_{i+1} гамильтониана H (3.2), это позволяет использовать теорию возмущений. Например, для атомов второго периода энергия спин-орбитального взаимодействия равна $10^{-2} - 10^{-3}$ эВ, а расстояние между уровнями $2 - 10$ эВ.

Энергия спин-орбитального взаимодействия в первом порядке теории возмущений рассчитывается по формуле (1.80), которая в нашем случае имеет вид

$$E_{\infty} = \int \Psi^* H_{\infty} \Psi d\tau = \int \Psi^* \left[\sum_{i=1}^n A_i(r_i) \vec{L}_i \vec{S}_i \right] \Psi d\tau, \quad (3.74)$$

где Ψ — собственная функция оператора H .

Используя очевидное соотношение

$$(\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \vec{S}, \quad (3.75)$$

перепишем (3.74):

$$E_{\infty} = \frac{1}{2} \int \Psi^* \left\{ \sum_{i=1}^n A_i(r_i) [(\vec{L}_i + \vec{S}_i)^2 - L_i^2 - S_i^2] \right\} \Psi d\tau. \quad (3.76)$$

Таким образом, энергия спин-орбитального взаимодействия зависит не только от угловых моментов $\vec{L}$ и $\vec{S}$, но и от их суммы. В связи с этим возникает необходимость введения полного углового момента атома $\vec{J}$, являющегося векторной суммой полного орбитального и спинного моментов:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad (3.77)$$

причем величины $|\vec{J}|$, так же как и $|\vec{L}|$, $|\vec{S}|$, квантуются:

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \hbar, \quad (3.78)$$

где J — квантовое число полного углового момента атома и принимает положительные целые или полуцелые значения:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| + 1, |L - S|. \quad (3.79)$$

При $L > S$ число возможных значений J равно $2S + 1$, при $L < S$ $J = 2L + 1$.

Проекция полного момента J на ось z принимает дискретный ряд значений:

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J+1, -J, \quad (3.80)$$

т. е. всего $2J+1$ значений.

Введем операторы полного момента $\hat{\mathbf{J}}$ и его проекции. Операторы $\hat{\mathbf{J}}$ и $\hat{J}_z$ связаны с $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{S}}$ простыми соотношениями

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}} &= \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}, \\ \hat{J}_z &= \hat{L}_z + \hat{S}_z. \end{aligned} \quad (3.81)$$

Функция Ψ является собственной функцией операторов L^2 , S^2 , H , а также J^2 (см. ниже). С учетом (3.77) и (3.78) можно записать

$$[(\vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}})^2 - L^2 - S^2] \Psi = (J^2 - L^2 - S^2) \Psi = [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \hbar^2 \Psi. \quad (3.82)$$

Задача 3.9. Показать, что операторы H (3.2), L^2 , S^2 , J^2 обладают одинаковой системой собственных функций.

Тогда выражение для энергии спин-орбитального взаимодействия (3.76) можно представить как

$$E_{\text{со}} = \frac{1}{2} \bar{A} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]; \quad (3.83)$$

$$\bar{A} = \sum_i \int \Psi^* \mathbf{A}_i(\vec{r}_i) \Psi d\tau, \quad (3.84)$$

где $\bar{A}$ — константа для данного электронного состояния, которая зависит от L и S , но не зависит от J .

Задача 3.10. Найти энергию спин-орбитального взаимодействия для электрона, находящегося на $2p$ -АО атома водорода.

Следует указать, что гамильтониан (3.73), включающий спин-орбитальное взаимодействие, не коммутирует с операторами L^2 и S^2 . В этом случае с полным гамильтонианом коммутируют только операторы J^2 и J_z :

$$H_{\text{полн}} J^2 - J^2 H_{\text{полн}} = 0; \quad H_{\text{полн}} J_z - J_z H_{\text{полн}} = 0.$$

Использованные выше способы введения квантовых чисел L и S и квантового числа полного углового момента J правомерны для случая сравнительно слабого спин-орбитального взаимодействия, когда в первом приближении можно пользоваться представлениями о полном орбитальном и спиновом угловых моментах. Это приближение называют *связью Рассела—Саундерса* или *LS-связью*.

Оно справедливо для относительно легких атомов с $Z \leq 30$, когда взаимодействие спинного момента электрона с его орбитальным моментом меньше взаимодействия орбитальных и спиновых моментов электронов между собой.

При увеличении атомного номера (при $Z > 30$) приближение Рассела—Саундерса становится неприменимым и необходимо теперь вначале суммировать спиновый и орбитальный моменты каждого электрона:

$$j_i = l_i + s_i,$$

а полученные полные моменты каждого электрона суммировать между собой. Такая схема сложения моментов называется *jj-связью*

3.7. ТЕРМЫ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

На основании экспериментальных данных по атомной спектроскопии и теоретических расчетов энергий различных состояний были выработаны общие правила классификации атомных состояний и их энергетической последовательности. Определенное энергетическое состояние атома называют *атомным термом*.

3.7.1. Термы в приближении *LS*-связи

В этом случае классификация термов осуществляется в соответствии с величинами орбитального, спинного и полного моментов атома. Терм обозначают следующим образом: $^{2S+1}L_J$. Слева вверху записывается мультиплетность состояния, определяемая величиной полного спина S и показывающая число возможных значений проекции полного спинного момента. В зависимости от спина состояния называются следующим образом:

$$\begin{aligned} S=0, 2S+1=1 & \text{ синглетное;} \\ S=1/2, 2S+1=2 & \text{ дублетное;} \\ S=1, 2S+1=3 & \text{ триплетное;} \\ S=3/2, 2S+1=4 & \text{ квартетное.} \end{aligned}$$

Для данной электронной конфигурации атома может существовать несколько термов. Порядок расположения термов по энергии определяется эмпирическими правилами Хунда:

I. Терм основного состояния (наинизший по энергии терм) всегда имеет самое высокое значение спиновой мультиплетности.

II. Если несколько термов имеют одинаковую мультиплетность, то наиболее стабильным будет тот, который имеет максимальное L .

III. Для конфигураций с не более чем наполовину заполненными оболочками самым стабильным является терм с минимальным

значением J ; если оболочка заполнена более чем наполовину, то самым стабильным будет терм с максимальным значением J .

Правила Хунда применимы только для определения терма основного состояния.

Для определения терма основного состояния атомов удобно пользоваться такой последовательностью правил.

1. Записывается электронная конфигурация незаполненных оболочек атома.

2. Электроны распределяются по соответствующим ячейкам так, чтобы в соответствии с первым и вторым правилами Хунда получить максимальные значения S и L , т. е. составляется конфигурация с максимальным числом неспаренных спинов и максимально возможным числом электронов в ячейках с наибольшими значениями m .

3. Квантовые числа m неспаренных электронов суммируются и дают M_L . Полученное значение M_L определяет величину квантового числа L .

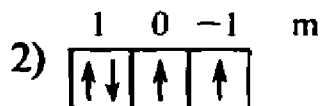
4. По числу неспаренных электронов определяется мультиплетность терма.

5. В соответствии с третьим правилом Хунда находится квантовое число J .

Воспользовавшись этими правилами, определим термы основных состояний некоторых атомов.

Атом кислорода:

1) $2p^4$:



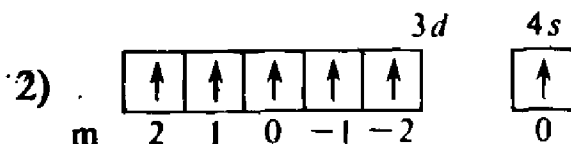
3) $M_L = 1$; p -состояние;

4) $S = 1$; следовательно, мультиплетность равна 3;

5) возможные значения $J = 2, 1, 0$. Оболочка заполнена более чем наполовину; следовательно, выбирается максимальное значение $J = 2$. В итоге терм основного состояния атома кислорода — ${}^3P_2$.

Атом хрома:

1) $3d^5 4s^1$;



3) $M_L = 0$, S -состояние;

4) мультиплетность равна 7;

5) имеется единственное значение $J=3$. Итак, терм основного состояния атома хрома — ${}^7S_3$.

Описанные правила позволяют определить только терм основного состояния. Для определения всех возможных термов данной электронной конфигурации можно воспользоваться процедурой, понятной из приведенного ниже примера определения термов конфигурации p^2 , например атома углерода. Составим таблицу всех возможных микросостояний (способов отнесения электронов различным квантовым числам), определяемых различными M_L и M_S :

$$M_L = m_1 + m_2; m_1, m_2 = 1, 0, -1;$$

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2;$$

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}; m_{s_1} = m_{s_2} = \pm 1/2; M_S = 1, 0, -1.$$

Таблица 3.3. Возможные микросостояния конфигурации p^2

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	$\begin{array}{c} + \\ \diagdown \\ 1 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline 1 & 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ \diagdown \\ 1 \end{array}$
1	$\begin{array}{ c c } \hline + & + \\ \hline 1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline 1 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{ c c } \hline - & + \\ \hline 1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline - & - \\ \hline 1 & 0 \end{array}$
0	$\begin{array}{c} + \\ \diagdown \\ 0 \end{array}$ $\begin{array}{ c c } \hline + & + \\ \hline 1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline 0 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{c} + \\ \diagdown \\ -1 \end{array}$ $\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline 1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ \diagdown \\ 0 \end{array}$ $\begin{array}{ c c } \hline - & - \\ \hline 1 & -1 \end{array}$
-1	$\begin{array}{ c c } \hline + & + \\ \hline -1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline -1 & 0 \end{array}$ $\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline -1 & 0 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline - & - \\ \hline -1 & 0 \end{array}$
-2	$\begin{array}{c} + \\ \diagdown \\ -1 \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline + & - \\ \hline -1 & -1 \end{array}$	$\begin{array}{c} - \\ \diagdown \\ -1 \end{array}$

Каждая клетка (табл. 3.3) соответствует состоянию с определенными M_L и M_S , причем данным значениям M_L и M_S могут соответствовать несколько микросостояний с различными m_i и m_{s_i} . В табл. 3.3 не введены 15 тождественных микросостояний. Например, для $M_S=0$ и $M_L=2$ кроме указанного микросостояния $\begin{array}{c} + \\ \diagdown \\ 1 \end{array}$ возможно и тождественное $\begin{array}{c} - \\ \diagup \\ 1 \end{array}$. Например, для $M_L=2$ и $M_S=1$ существует единственный набор m_i и m_{s_i} , т.е. $m_1=m_2=1$ и $m_{s_1}=m_{s_2}=1/2$. Для $M_L=0$ и $M_S=0$ существует, однако, три возможных микросостояния:

- 1) $m_1 = m_2 = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{s_2} = -1/2$;
- 2) $m_1 = 1, m_2 = -1, m_{s_1} = 1/2, m_{s_2} = -1/2$;
- 3) $m_1 = -1, m_2 = 1, m_{s_1} = 1/2, m_{s_2} = -1/2$.

Из табл. 3.3 необходимо удалить наборы, не подчиняющиеся принципу Паули. В нашем случае таких наборов шесть (они перечеркнуты). Далее выбирается любое микросостояние, причем для удобства обычно берут набор, соответствующий максимальному M_S и M_L . В нашем случае это состояние с $M_S = 1$ и $M_L = 1$. Таким величинам проекции соответствуют $L = 1$ и $S = 1$ или терм ${}^3P$. Для этого терма должно быть девять наборов m_l и m_s . Действительно,

$$M_L = 1, 0, -1;$$

$$M_S = 1, 0, -1.$$

Выберем соответствующие наборы и заключим их в прямоугольные рамки. Если в клетке имеется два (или более) набора, то произвольно выбирается любой. Далее выбирается другой набор m_l и m_s , например соответствующий $M_L = 2$ и $M_S = 0$. Тогда $L = 2$, $S = 0$, что дает терм ${}^1D$, которому удовлетворяют пять микросостояний:

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2;$$

$$M_S = 0.$$

Заклучим их в овальные рамки. После выделения микросостояний, принадлежащих термам ${}^3P$ и ${}^1D$, остается один набор: $M_L = 0$, $M_S = 0$ и $L = 0, S = 0$. Он отвечает терму ${}^1S$.

Правила Хунда позволяют определить устойчивость полученных термов ${}^3P > {}^1D > {}^1S$ (знак $>$ означает бóльшую устойчивость терма, т. е. более низкую энергию). Терм ${}^3P$ девятикратно вырожден (трижды по S и трижды по L), терм ${}^1D$ пятикратно вырожден (по орбитальному числу), а терм ${}^1S$ является невырожденным.

Для терма ${}^3P$ возможны значения $J = 2, 1, 0$. Согласно третьему правилу Хунда, энергетическая устойчивость термов имеет следующий порядок: ${}^3P_0 > {}^3P_1 > {}^3P_2$. Термом основного состояния является терм ${}^3P_0$. Термы ${}^1D$ и ${}^1S$ имеют соответственно $J = 2$ и $J = 1$, т. е. записываются как ${}^1D_2$ и ${}^1S_0$. В табл. 3.4 приведены возможные термы для ряда конфигураций эквивалентных (имеющих одинаковые n и l) и неэквивалентных электронов.

Таблица 3.4. Термы различных конфигураций эквивалентных и неэквивалентных электронов

Эквивалентные электроны		Неэквивалентные электроны	
конфигурация	термы	конфигурация	термы
s^2, p^6, d^{10}	^1S	ss	$^1S, ^3S$
p^2, p^5	^2P	sp	$^1P, ^3P$
p^2, p^4	$^3P, ^1D, ^1S$	sd	$^1D, ^3D$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$	pp	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
d^1, d^9	^2D		
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$		

Задача 3.11. Найти термы основного состояния атомов Mg, P, S и Cl.

Отметим, что термы конфигурации, содержащей n эквивалентных электронов, совпадают с термами конфигураций, в которой не хватает n электронов до закрытой оболочки. Так, термы конфигураций p^2 и p^4 , d^1 и d^9 одинаковы. Закрытые оболочки всегда имеют один терм ^1S .

При определении термов конфигураций, содержащих как эквивалентные, так и неэквивалентные электроны, необходимо найти сначала возможные термы эквивалентных электронов. Затем берутся возможные комбинации величин L и S и определяются нужные термы.

Проиллюстрируем нахождение термов на примере конфигурации $2s2p^3$. Один s -электрон имеет терм ^2S . Конфигурации p^3 соответствуют термы $^4S, ^2D, ^2P$ (см. табл. 3.4). Комбинируя значения L и S этих термов, получим термы конфигурации sp^3 (в порядке возрастания энергии):

$$^5S > ^3D > ^3P > ^3S > ^1D > ^1P.$$

Величины разностей энергий термов обычно сравнимы с энергиями химических связей и химических реакций. Так, энергии ^1D и ^1S термов атома углерода с конфигурацией $1s^22s^22p^2$ выше терма основного состояния ^3P соответственно на 105 и 235 кДж/моль. Терм ^5S конфигурации $1s^22s2p^3$ лежит выше терма ^3P приблизительно на 402 кДж/моль. Расположение термов и их относительные энергии для атома кислорода показаны на рис. 3.8. Энергию, необходимую для перевода атома из одной электронной конфигурации в другую, например s^2p^2 в sp^3 , называют энергией промотирования (подробнее см. гл. 10).

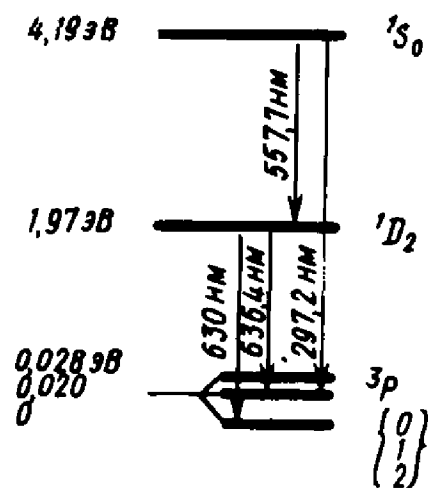


Рис. 3.8. Энергетические уровни $1s^2 2s^2 2p^4$ -электронной конфигурации атома кислорода

3.7.2. Энергетические уровни в приближении jj -связи

Нахождение термов в приближении jj -связи осуществляется наиболее просто в случае неэквивалентных электронов, например для конфигурации $s^1 p^1$. Квантовые числа электронов равны: $l_1=0$, $s_1=1/2$; следовательно, $j_1=1/2$; $l_2=1$, $s_2=1/2$ и $j_2=1/2, 3/2$ (возможные значения j_i изменяются от суммы (l_i+s_i) до разности $|l_i-s_i|$). Путем комбинации j_1 и j_2 получим допустимые значения J , также изменяющиеся от суммы (j_1+j_2) до разности $|j_1-j_2|$. В нашем случае при $j_1=1/2$ и $j_2=1/2$ имеем $J=1, 0$; при $j_1=1/2$ и $j_2=3/2$ допустимые значения $J=2, 1$. Итак, энергетические уровни для конфигурации $s^1 p^1$ можно классифицировать так:

$$\left[\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}\right)\right]_2; \left[\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}\right)\right]_1; \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2\right]_1; \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2\right]_0.$$

Перейдем к более сложному случаю эквивалентных электронов, например конфигурации p^2 . Так же как и в случае LS -связи, возможны 15 микросостояний, классифицируемых, однако, по другим признакам. Квантовые числа электронов одинаковы, т. е. $l_1=l_2=1$ и $s_1=s_2=1/2$. Возможные значения j_1 и j_2 : $j_1=j_2=3/2, 1/2$. Комбинируя значения j_1 и j_2 для определения допустимых значений квантового числа J , следует помнить о принципе Паули, не допускающем существования в атоме двух электронов с одинаковыми квантовыми числами. Например, если $j_1=j_2=1/2$, то электроны должны иметь обязательно противоположные спины, или, другими словами, допустимое значение $J=0$; значение $J=1$ приводит к противоречию с принципом Паули. Аналогично, для $j_1=j_2=3/2$ допустимые значения $J=2, 0$ (хотя формально J может принимать значения 3, 2, 1, 0). В общем виде для конфигурации j^2 разрешенные значения J изменяются по закону $2j-1, 2j-3, 2j-5, \dots, 0$. В случае комбинации $j_1=1/2$ и $j_2=3/2$ разрешены все варианты от суммы (j_1+j_2) до разности $|j_1-j_2|$. Тогда имеем $J=2, 1$. Итак, запишем энергетические уровни для конфигурации p^2 :

$$\left[\left(\frac{1}{2}\right)^2\right]_0; \left[\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}\right)\right]_1; \left[\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}\right)\right]_2; \left[\left(\frac{3}{2}\right)^2\right]_0; \left[\left(\frac{3}{2}\right)^2\right]_2.$$

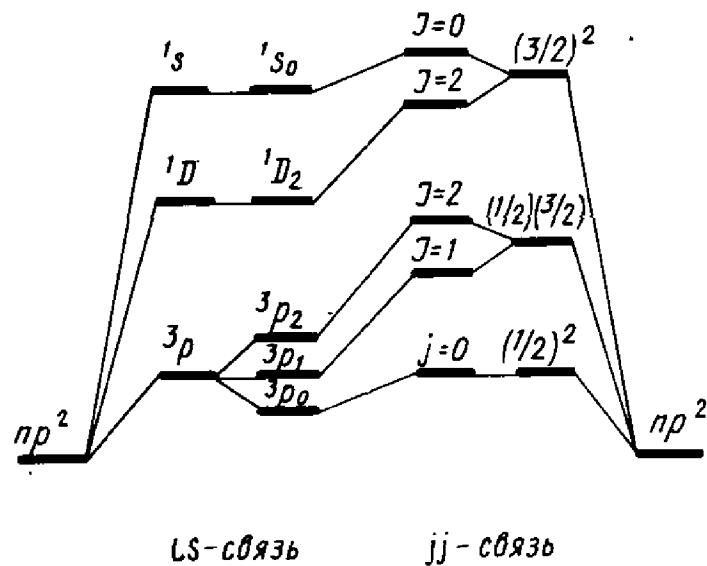


Рис. 3.9. Соответствие термов в приближениях LS - и jj -связей

Для того чтобы расположить определенные термы по энергии, следует провести корреляцию с соответствующими термами в приближении LS -связи, для которых справедливы правила Хунда (подобных правил для jj -схемы не существует). Корреляцию необходимо проводить по квантовому числу J , которое является хорошим квантовым числом для LS -и jj -схем. Ранее были определены возможные термы и их последовательность для конфигурации p^2 в приближении LS -связи. На рис. 3.9 приведена корреляционная диаграмма, связывающая термы, определенные по разным схемам взаимодействия. При движении слева направо возрастает отношение энергии спин-орбитального взаимодействия к энергии межэлектронного отталкивания.

3.8. МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА

По аналогии с орбитальным и спиновым моментами одноэлектронного атома (2.90) и (2.102) для многоэлектронного атома также вводятся понятия орбитального и спинового магнитных моментов:

$$|\vec{\mu}_L| = \gamma |\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \beta_m, \quad (3.85)$$

$$|\vec{\mu}_S| = 2\gamma |\vec{S}| = 2\sqrt{S(S+1)} \beta_m. \quad (3.86)$$

Полный магнитный момент $\vec{\mu}_J$ складывается из спинового и орбитального магнитных моментов:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (3.87)$$

или

$$\vec{\mu}_J = - \{ |\vec{\mu}_L| \cos(\vec{L} \vec{J}) + |\vec{\mu}_S| \cos(\vec{S} \vec{J}) \} \frac{\vec{J}}{|\vec{J}|}. \quad (3.88)$$

Используя формулу скалярного произведения и соотношения

$$(\vec{S} \vec{J}) = \frac{\hbar^2}{2} \{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)\} \quad (3.89)$$

и

$$(\vec{L} \vec{J}) = \frac{\hbar^2}{2} \{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)\}, \quad (3.90)$$

перепишем (3.88) в виде

$$\vec{\mu}_J = -\gamma g \vec{J}, \quad (3.91)$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.92)$$

называют *фактором Ланде*.

Таким образом, нами введены все квантовые числа многоэлектронного атома.

Задача 3.13. Получить соотношения (3.89), (3.90).

Задача 3.14. Показать, что из соотношений (3.88)–(3.90) вытекают формулы (3.91) и (3.92).

3.9. СПЕКТРЫ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО АТОМА

Как и в атоме водорода, в многоэлектронном атоме переход с электронного уровня E_i , характеризующегося волновой функцией Ψ_i , на уровень E_k с функцией Ψ_k считается разрешенным, если отличен от нуля матричный элемент:

$$D_{ki} = \int \Psi_k \left(\sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} \right) \Psi_i d\tau. \quad (3.93)$$

Точные вычисления матричных элементов (3.93) показывают, что для многоэлектронных атомов в приближении LS -связи разрешены переходы только между термами одинаковой мультиплетности, т. е. изменение полного спина системы должно быть равно нулю:

$$\Delta S = 0. \quad (3.94)$$

Квантовые числа L и J при электронных переходах должны меняться не более чем на единицу, т. е.

$$\Delta L = 0, \pm 1; \quad (3.95)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (3.96)$$

причем переход из состояния с $L=0$ в состояние с $L=0$ запрещен,

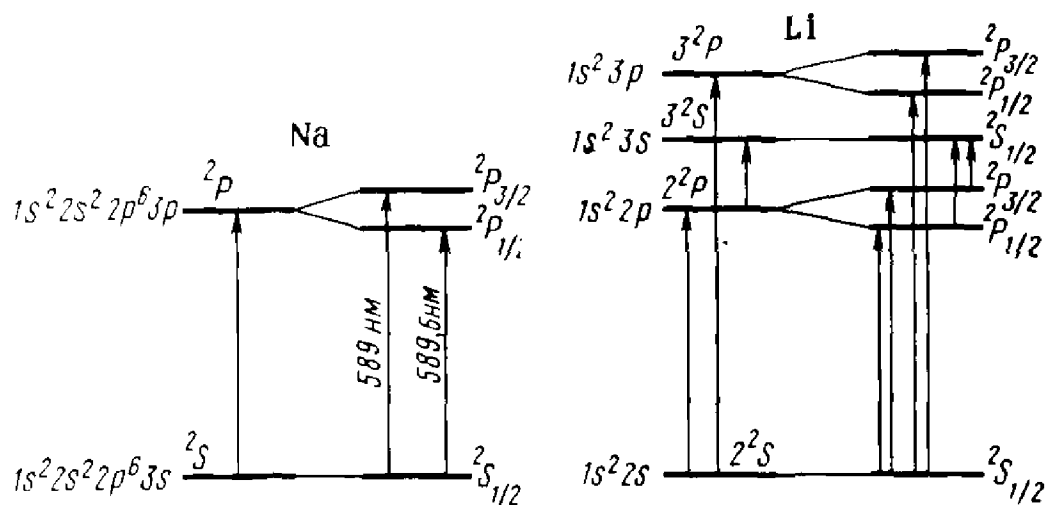


Рис. 3.10. Тонкая структура спектральных линий атомов натрия и лития

откуда вытекает также условие запрещенности перехода с уровня с $J=0$ на уровень с $J=0$.

По мере увеличения спин-орбитального взаимодействия запрещенные правилами (3.95) и (3.96) электронные переходы могут появиться в спектрах атомов, однако обычно с весьма малой по сравнению с разрешенными переходами интенсивностью.

В присутствии внешнего поля энергия уровня зависит от квантового числа M_J . Правила отбора в этом случае дополняются соотношением

$$\Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (3.97)$$

При рассмотрении спектральной картины электронных переходов атомов щелочных металлов, получаемой на спектрографах с высокой разрешающей способностью, можно обнаружить, что каждая спектральная линия расщепляется на две близко стоящие друг к другу линии*. Этот эффект, известный в атомной спектроскопии как проявление дублетной структуры спектров щелочных металлов, стал одним из важнейших экспериментальных оснований введения представлений об электронном спине. Происхождение трех линий, регистрируемых на ранних приборах с недостаточным разрешением, легко объяснить в рамках одноэлектронной модели атома (рис. 3.10).

Причиной дублетной структуры спектров атомов щелочных металлов является спин-орбитальное взаимодействие (см. разд. 3.6.2), которое расщепляет каждый уровень с $L=1$ и $S=1/2$ на два уровня с $J=1/2$ и $3/2$, тогда как s -уровни ($L=0$) не связаны спин-орбитальным взаимодействием (рис. 3.10).

*Правило Лапорта: разрешены переходы между термами разной четности. Четность терма определяется суммой l_i отдельных электронов ($\sum l_i$). Если сумма $\sum l_i$ четная, то терм четный (g), если сумма нечетная, то терм нечетный (u).

3.10. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотренные энергетические состояния атома (термы) зависят от квантовых чисел L , S и J , но не зависят от M_J , т. е. терм $2J+1$ кратно вырожден по J .

В магнитном поле вырождение снимается и энергия терма зависит также от квантового числа проекции полного момента M_J .

Энергия взаимодействия магнитного момента $\vec{\mu}_J$ с магнитным полем индукции $\vec{B}$ в классическом случае определяется как

$$E_{\text{вз}} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = \gamma g \vec{J} \cdot \vec{B}. \quad (3.98)$$

Здесь использована формула (3.91) для $\vec{\mu}_J$. Направим вектор $\vec{B}$ вдоль оси z в выбранной системе координат и перейдем в (3.98) к квантово-механическим операторам. Соответствующий гамильтониан

$$H = \gamma g \vec{J} \cdot \vec{B} = \gamma g J_z B, \quad (3.99)$$

так как оператор магнитной индукции $\vec{B} = B \vec{e}_z$.

Полный оператор Гамильтона для атома с учетом спин-орбитального взаимодействия (3.71) и взаимодействия с магнитным полем (3.99) запишется в виде суммы

$$H_{\text{полн}} = H + H_{\text{со}} + H_{\text{вз}}, \quad (3.100)$$

где H находится из формулы (3.2).

Если магнитное поле невелико, т. е. энергия его взаимодействия со спиновым и орбитальным магнитными моментами меньше, чем энергия их взаимодействия друг с другом, то связь LS сохраняется. В этом случае для нахождения средних значений оператора $H_{\text{полн}}$ можно использовать теорию возмущений 1-го порядка, которая приводит к выражению для энергии взаимодействия магнитного момента $\vec{\mu}_J$ с полем $\vec{B}$:

$$E_{\text{вз}} = \gamma g \langle J_z \rangle B. \quad (3.101)$$

Так как, согласно (3.80),

$$\langle J_z \rangle = M_J \hbar, \quad (3.102)$$

то (3.101) можно переписать в виде

$$E_{\text{вз}} = \gamma g \hbar B M_J = g M_J B \beta_m. \quad (3.103)$$

Задача 3.15. Вычислить расщепление ^5D -терма атома хрома в магнитном поле напряженностью 1000 Гс.

Полная энергия электронного уровня равна

$$E_{\text{полн}} = \varepsilon(n) + E_{\text{св}}(J) + gM_J V \beta_m. \quad (3.104)$$

Из (3.104) видно, что магнитное поле снимает вырождение по M_J , причем величина расщепления пропорциональна приложенному полю. Каждый уровень с квантовым числом J расщепляется магнитным полем на $(2J+1)$ подуровней.

На рис. 3.11 показано, как с учетом все более и более тонких эффектов, т. е. по мере усложнения исходного гамильтониана (3.2), усложняется расщепление уровней атома.

Задача 3.16. Нарисовать диаграмму расщепления всех уровней атома Ti в слабом магнитном поле.

Задача 3.17. Сколько полос дает на экране пучок атомов Sc, проходя через слабое неоднородное магнитное поле (опыт Штерна—Герлаха)?

3.10.1. Эффекты Зеемана и Пашена—Бака

При помещении атома в слабое магнитное поле его уровни расщепляются, величина расщепления каждого уровня определяется формулой (3.104). Этот эффект обуславливает дополнительное расщепление спектральных линий атома в магнитном поле, называемое *эффектом Зеемана*.

Расщепление уровней, а следовательно, и спектральных линий зависит от квантового числа проекции магнитного момента M_J , которое может принимать $(2J+1)$ значений. Схема расщепления уровней термов $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$ атома щелочного металла в магнитном поле показана на рис. 3.11. На этом же рисунке даны разрешенные правилами отбора электронные переходы, приводящие к наблюдаемым экспериментально десяти спектральным линиям.

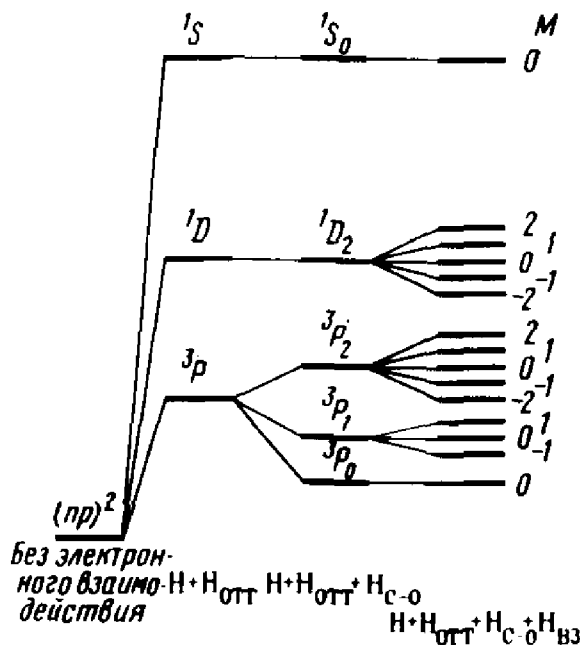


Рис. 3.11. Схематические уровни $(np)^2$ -электронной конфигурации в приближении LS-связи с учетом различных эффектов взаимодействия в атоме

Задача 3.18. Показать расчетом правильность отнесения полос на рис. 3.12.

В частном случае, когда для одного из участвующих в элект-

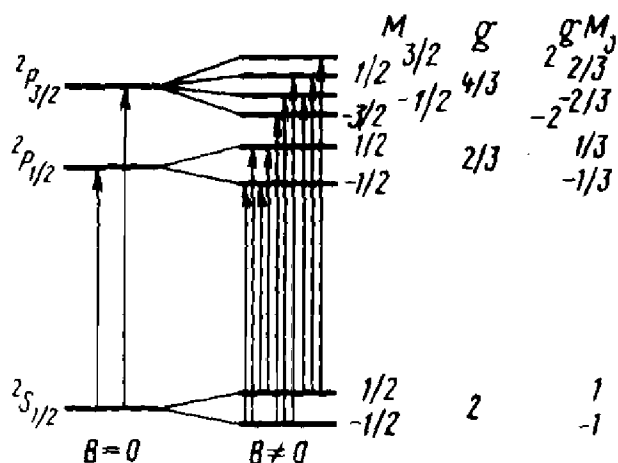


Рис. 3.12. Расщепление термов и спектральных линий атома натрия в слабом магнитном поле

ронных переходах термов отсутствует спин-орбитальное взаимодействие и $S=0$, фактор Ланде $g=1$ и, следовательно, расстояние между расщепленными уровнями для всех термов одинаково. В этом случае, называемом *нормальным эффектом Зеемана*, каждая линия расщепляется всегда на три линии (зеемановский триплет).

Происхождение названий «аномальный» и «нормальный» эффекты Зеемана относится к периоду, когда представления об

электронном спине еще не были введены в квантовую механику. Поскольку зеемановский триплет может быть объяснен и в рамках описания с набором обычных квантовых чисел (n, l, m), обуславливающий его эффект был признан «нормальным». А более сложный, хотя и более общий, случай ($S \neq 0$) получил вначале наименование *аномального эффекта*.

Задача 3.19. Для каких переходов в атоме углерода в слабом магнитном поле будут наблюдаться нормальный и аномальный эффекты Зеемана?

В сильных магнитных полях, когда величина $\beta_B B$ сравнима с энергией спин-орбитального взаимодействия, взаимодействие магнитного поля с орбитальным и спиновым магнитными моментами каждого электрона становится больше, чем взаимодействие спинового и орбитального магнитных моментов между собой. В этом случае связь LS нарушается и энергия взаимодействия с магнитным полем подчиняется соотношению

$$E_{\text{вз}} = \beta_B B (M_L + 2M_S). \quad (3.105)$$

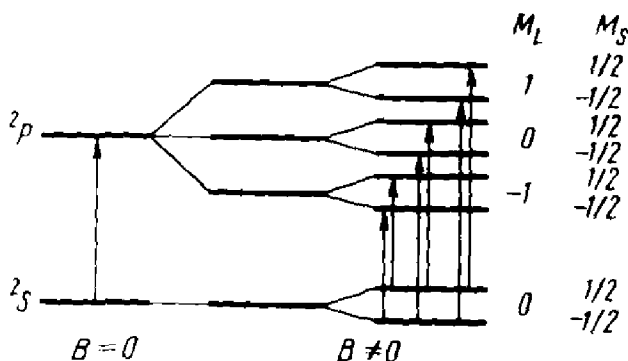


Рис. 3.13. Расщепление спектральных линий перехода $2S \rightarrow 2P$ в сильном магнитном поле

Эффект расщепления спектральных линий в сильном магнитном поле называют *эффектом Пааше—Бака*. При этом на расщепление в магнитном поле по M_L накладывается мультиплетное расщепление по M_S . Например, терм $2S$ расщепляется на два уровня с $M_S = 1/2$ и $M_S = -1/2$. Терм $2P$ расщепляется на 6 уров-

ней. Учитывая правило отбора $\Delta M_S = 0$, получим 6 возможных переходов. Спектрально проявляются только три линии, так как расщепление уровней по M_S одинаково для всех M_L (рис. 3.13).

При действии на атом внешнего электрического поля также наблюдается эффект расщепления линий, этот эффект назван *эффектом Штарка*.

Задача 3.20. Рассчитать значение индукции B магнитного поля, взаимодействие которого с орбитальным моментом $M_J = 1/2$ нарушает спин-орбитальное взаимодействие, и сравнить это поле с максимально достижимыми в настоящее время с помощью сверхпроводящих магнитов полями Капицы ($\sim 100\,000$ Гс).

Задача 3.21. Доказать, что в слабом магнитном поле переход между термами $^1D_2$ и $^1F_3$ дает три линии.

Задача 3.22. Найти, как изменяется спектральная картина переходов в атоме Li при перемещении его из слабого магнитного поля в сильное.

Расщепление спектральных линий во внешних электромагнитных полях является общим эффектом, на основе которого действуют ЯМР- и ЭПР-спектрометры.

3.10.2. Сверхтонкое взаимодействие

Имеется несколько эффектов, которые также могут быть включены в атомный гамильтониан. Конечные размеры ядра и эффекты, которые дают малые поправки в энергию, связанные с его движением, не приняты во внимание. Кроме того, имеются релятивистские эффекты, связанные с взаимодействием спинов электронов между собой (спин-спиновое взаимодействие). Можно также учесть релятивистскую зависимость массы электрона от скорости, которая существенна только для внутренних электронов тяжелых атомов.

Если ядро имеет ненулевой спин, то существует взаимодействие между ядерным спиновым магнитным моментом, спиновым и орбитальным магнитным моментом электрона, которое ведет к так называемой сверхтонкой структуре атомных спектров. Полный угловой момент $\vec{F}$ атома есть сумма полного момента всех электронов $\vec{J}$ и спинового момента ядра $\vec{I}$:

$$\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}. \quad (3.106)$$

Для примера рассмотрим основное состояние атома водорода. Спин протона $I = 1/2$ и $J = 1/2$; следовательно, квантовое число F может быть равно 0 или 1. Переход $\vec{F} = 1 \rightarrow 0$ дает линию 1420 мГц ($\lambda = 21$ см), соответствующая энергия перехода $5,9 \cdot 10^{-6}$ эВ. Это знаменитая линия, испускаемая водородом в космическом пространстве. С открытия этой линии Ивеном и Парселлом (1951) ведет

начало радиоастрономия. Частота сверхтонкого расщепления основного состояния водорода является, вероятно, одной из наиболее точно измеренных физических констант: $1420405751, 786 \pm 0,010$ Гц.

Литература

- Козман У. Введение в квантовую химию. — М.: ИЛ, 1960. Гл. IV, IX.
 Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. — М.: Мир, 1980. Гл. I—V.
 Эйринг Г., Уолтер Дж., Камбал Дж. Квантовая химия. — М.: ИЛ, 1948. Гл. III, VI, VII, IX.
 Более глубокое и детальное изложение аппарата квантовой механики имеется в учебниках:
 Блохинцев А. И. Основы квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
 Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. — М.: Мир, 1979.
 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1975.
 Цюликис К. Квантовая химия. — М.: Мир, 1976. Т. 1. Гл. 2—7.

ГЛАВА 4

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Квантовая механика позволяет описать электронное строение и спектры атомов. Она дает также ответы на основные вопросы теории химического строения: а) почему атомы отдельных элементов соединяются в молекулу, т. е. почему устойчивы одни молекулы и неустойчивы другие; б) в каком порядке могут объединяться атомы, т. е. каково химическое и пространственное строение молекул, каковы свойства химических связей.

Оператор гамильтона молекулы с N ядрами и n электронами содержит члены кинетической энергии электронов, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам, а также члены, обуславливающие межэлектронное отталкивание. Кроме того, по сравнению с гамильтонианом атома добавляется член электростатического отталкивания ядер и их кинетической энергии:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \\ - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i > j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (4.1)$$

где индексы α и β принадлежат атомным ядрам, а индексы i и j относятся к электронам. Введены обозначения $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$, $R_{i\alpha} = |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|$ и $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

Так как гамильтониан молекулы (4.1) зависит не только от координат электронов, но и от ядерных координат, полная волно-

вая функция системы должна содержать как электронные (r), так и ядерные (R) координаты: $\Psi(r, R)$. Это значительно усложняет задачу математического поиска волновой функции. Поэтому в конкретных расчетах молекулярных свойств стремятся обычно к раздельному рассмотрению движения ядер и электронов.

4.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА—ОППЕНГЕЙМЕРА

Вид гамильтониана (4.1) существенно усложнен по сравнению с гамильтонианом многоэлектронного атома (3.2) главным образом из-за наличия члена кинетической энергии ядер. Однако масса ядра значительно превышает массу электрона (даже масса легчайшего ядра протона в 1836 раз больше массы электрона). Соответственно скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электронов. В результате медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие почти мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в первом приближении можно считать ядра атомов фиксированными и рассматривать только движение электронов. На языке квантовой механики такое приближение эквивалентно допущению, что полная волновая функция молекулы $\Psi(r, R)$ может быть выражена в виде произведения электронной $\Psi_e(r, R)$ и ядерной $\Psi_n(R)$ функций:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \Psi_n(R). \quad (4.2)$$

Координаты ядер R входят в $\Psi_e(r, R)$ в качестве параметров.

Рассмотрим условия, при которых справедливо допущение (4.2). Запишем уравнение Шрёдингера для молекулы с гамильтонианом (4.1) и волновой функцией (4.2):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{яя} + V_{яэ} + V_{ээ} \right) \times \\ \times \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) = E \Psi_e(r, R) \Psi_n(R), \quad (4.3)$$

где $V_{яя} = \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$ — энергия отталкивания ядер;

$V_{яэ} = -\sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}}$ — энергия притяжения электронов к ядрам;

$V_{ээ} = \sum_{i > j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ — энергия отталкивания электронов.

Обозначим

$$H_3 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{xz} + V_{yz} + V_{zx}; \quad (4.4)$$

$$H_4 = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2. \quad (4.5)$$

Электронная функция $\Psi_3(r, R)$ определяется как собственная функция оператора H_3 :

$$H_3 \Psi_3(r, R) = E_3 \Psi_3(r, R), \quad (4.6)$$

где E_3 — электронная энергия, обусловленная движением n электронов в поле N ядер молекулы, плюс энергия взаимодействия между ядрами V_{xx} . Величину E_3 называют *адиабатическим электронным термом* молекулы или *адиабатическим потенциалом*. Учитывая, что

$$\begin{aligned} \nabla_\alpha^2 \Psi_3 \Psi_4 &= \Psi_3 \nabla_\alpha^2 \Psi_4 + 2 \nabla_\alpha \Psi_3 \nabla_\alpha \Psi_4 + \Psi_4 \nabla_\alpha^2 \Psi_3; \\ \nabla_i^2 \Psi_3 \Psi_4 &= \Psi_4 \nabla_i^2 \Psi_3, \end{aligned} \quad (4.7)$$

перепишем уравнение (4.3) в виде

$$\begin{aligned} &\left(-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_3 \nabla_\alpha \Psi_4 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Psi_4 \nabla_\alpha^2 \Psi_3 \right) - \frac{\hbar^2}{2} \Psi_3 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_4 - \\ & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Psi_4 \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Psi_3 + (V_{xx} + V_{xz} + V_{yz}) \Psi_3 \Psi_4 = E \Psi_3 \Psi_4. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Пренебрегая выражением в первых круглых скобках

$$-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha \Psi_3 \nabla_\alpha \Psi_4 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \Psi_4 \nabla_\alpha^2 \Psi_3 = 0 \quad (4.9)$$

и используя соотношения (4.4), (4.6), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_3 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \Psi_4 + \Psi_4 E_3 \Psi_3 - E \Psi_3 \Psi_4 = 0. \quad (4.10)$$

Разделив все члены уравнения (4.10) на Ψ_3 и принимая во внимание (4.6), получим уравнение для определения Ψ_4 :

$$(H_4 + E_3) \Psi_4 = E \Psi_4. \quad (4.11)$$

Условие (4.9) означает, что электронная волновая функция Ψ_3 должна быть настолько медленно меняющейся функцией ядерных координат R , что можно пренебречь ее первой и второй произ-

водными по этим координатам. М. Борн* и Р. Оппенгеймер** (1927) впервые показали, что электронные волновые функции обычно подчиняются этому условию с требуемой степенью точности.

Приближение (4.2) является весьма существенным для квантовой химии, его называют *приближением Борна—Оппенгеймера* или *простым адиабатическим приближением*. В этом приближении полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер:

$$E = E_e + E_n. \quad (4.12)$$

Естественно, возникает вопрос, насколько оправданно использование приближения Борна—Оппенгеймера в квантово-химических расчетах и каковы при этом ошибки. Чтобы ответить на него, будем следовать рассуждениям Борна, который в 1951 г. дал новое обоснование адиабатического приближения.

Предположим, что уравнение Шрёдингера (4.6) для электронов при фиксированных ядрах решено, т. е. известны собственные функции $\Psi_i^e(r, R)$ и собственные значения энергии $E_i^e(r, R)$, соответствующие данной конфигурации ядер R .

Тогда, для того чтобы решить уравнение

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (4.13)$$

с гамильтонианом H (4.1), представим $\Psi(r, R)$ в виде ряда:

$$\Psi(r, R) = \sum_i \Psi_i^e(R) \Psi_i^e(r, R), \quad (4.14)$$

где $\Psi_i^e(R)$ и $\Psi_i^e(r, R)$ — ортонормированные волновые функции ядер и электронов соответственно в состоянии i для данной конфигурации ядер R . Это означает, что выполняется условие

$$\int \Psi_i^{e*}(r, R) \Psi_j^e(r, R) dr = \delta_{ij}, \quad (4.15)$$

где интегрирование проводится по координатам всех электронов.

Подставим функцию (4.14) в уравнение (4.13). Учитывая правила дифференцирования (4.7), получим уравнение

*Макс Борн (1882—1970) — выдающийся немецкий физик, один из создателей квантовой механики. Лауреат Нобелевской премии по физике (1954). Иностраннный член АН СССР с 1943 г. Ввел в квантовую механику статистическую интерпретацию волновой функции и вместе с Н. Винером — понятие оператора.

**Роберт Оппенгеймер (1904—1967) — американский физик, специалист в области квантовой механики и теории атомного ядра. Был одним из руководителей работ в США по созданию атомной бомбы. В 1953 г. отстранен от занимаемых постов за выступление против развертывания работ по водородной бомбе.

$$\sum_l \left\{ (H_l - E) \Psi_l^*(R) \Psi_l^*(r, R) + \Psi_l^*(r, R) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \times \right. \right. \\ \times \Psi_l^*(R) - \hbar^2 \sum_a \frac{1}{M_a} ([\nabla_a \Psi_l^*(R)] [\nabla_a \Psi_l^*(r, R)]) + \\ \left. \left. + \Psi_l^*(R) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_l^*(r, R) \right) \right) \right\} = 0. \quad (4.16)$$

Поскольку оператор H_l не включает операции дифференцирования по R , после умножения уравнения (4.16) слева на функцию $\Psi_l^*(r, R)$, интегрирования по электронным координатам r и учета уравнения (4.6) получим систему уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + E_l^*(R) - E \right] \Psi_l^*(R) = \sum_r \Lambda_{lr} \Psi_r^*(R), \quad l=1, 2, 3, \dots, \quad (4.17)$$

где оператор Λ_{lr} определен как

$$\Lambda_{lr} = \hbar^2 \sum_a \left\{ \frac{1}{M_a} \int \Psi_l^*(r, R) [\nabla_a \Psi_r^*(r, R)] dr \nabla_a \right\} - \\ - \int \Psi_l^*(r, R) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_b \frac{1}{M_b} \nabla_b^2 \Psi_r^*(r, R) \right) dr. \quad (4.18)$$

Оператор Λ_{lr} зависит от ядерных координат и определяет так называемое *вибронное взаимодействие* ядер и электронов.

Выражение (4.17) представляет собой бесконечную систему зацепляющихся интегродифференциальных уравнений и является *точным*, так как учитывает связь электронного и ядерного движений. Если в системе зацепляющихся уравнений (4.17) приравнять все недиагональные элементы матрицы Λ_{lr} нулю, то уравнение (4.17) распадается на систему независимых уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + E_l^*(R) - \Lambda_{ll} \right] \Psi_l^*(R) = E \Psi_l^*(R), \quad (4.19) \\ l=1, 2, 3, \dots$$

Система уравнений (4.19) отличается от (4.11) на величину Λ_{ll} и приближение, основанное на решении системы уравнений (4.19), называют *адиабатическим* в отличие от приближения Борна—Оппенгеймера. Таким образом, с точки зрения теории возмущения Шрёдингера приближение Борна—Оппенгеймера является нулевым приближением к точному решению уравнения (4.17), учет адиабатической поправки Λ_{lr} отвечает учету возмущения первого порядка,

а учет недиагональных элементов Λ_{nr} , отвечающих взаимодействию различных электронных состояний, характеризует поправку более высокого порядка. Применение адиабатического приближения связано с малостью возмущающего вклада Λ_{nr} . Для случая устойчивых многоатомных молекул существует простой критерий применимости адиабатического приближения:

$$\frac{h\nu}{E_n - E_m} \ll 1, \quad (4.20)$$

где ν — наибольшая из частот малых колебаний ядер вблизи точки равновесия, E_n и E_m — энергии двух соседних электронных состояний. Критерий (4.20) обычно выполняется для многих молекул, вследствие этого расчеты различных физических характеристик молекул, в подавляющем большинстве основанные на простом адиабатическом приближении или приближении Борна—Оппенгеймера, позволяют получить данные, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами. Ошибка, вносимая при использовании такого приближения, намного меньше ошибок, вносимых другими приближениями. Численная проверка надежности приближения Борна—Оппенгеймера осуществлена только для самых малых молекул. Так, в табл. 4.1 приведены энергии диссоциации основных состояний молекул H_2 , HD и D_2 , рассчитанные в различных приближениях и сопоставленные с экспериментом.

Таблица 4.1. Сравнение экспериментальных и теоретических значений энергий диссоциации молекул H_2 , HD и D_2 в $см^{-1}$ ($1\text{ см}^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$ кДж/моль)

Приближение	H_2	HD	D_2
Борна—Оппенгеймера	36112,2	36401,5	36745,6
Адиабатическое	36118,0	36405,7	36748,3
Неадиабатическое	36114,7	36402,9	36746,2
Эксперимент	36113,6	36400,5	36744,2

Из данных табл. 4.1 видно, что результаты, полученные в приближении Борна—Оппенгеймера, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными величинами и адиабатическая поправка уменьшается с ростом массы ядер: для H_2 она равна 0,016%, а для D_2 — 0,007%. Естественно ожидать, что для молекул, содержащих более тяжелые ядра, приближение Борна—Оппенгеймера будет выполняться с достаточной для квантово-химических расчетов точностью. Действительно, для большинства задач теории строения и реакционной способности молекул приближение Борна—Оппен-

геймера выполняется достаточно хорошо, кроме некоторых особых случаев (см. разд. 5.7). Это позволяет ограничиваться решением только одного электронного уравнения (4.6). Поправки для возбужденных электронных состояний значительнее, но обычно ими также можно пренебречь по сравнению с неточностями, обусловленными приближенным решением электронного уравнения Шрёдингера (4.6).

Задача 4.1. Показать, что включение в потенциальную энергию члена отталкивания ядер не изменяет электронную волновую функцию, а приводит только к изменению полной энергии.

4.2. МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА МЕТОДОМ ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Приближение Борна—Оппенгеймера позволяет использовать для расчета электронной волновой функции гамильтониан типа (4.4), который может быть введен в вариационный интеграл (1.55). Следующий вопрос, который необходимо рассмотреть, связан с выяснением того, какие идеи следует положить в основу поиска формы волновой функции и по какому принципу она может быть построена.

Один из эффективных подходов, получивший впоследствии наименование метода валентных связей, был предложен в 1927 г. В. Гейтлером и Ф. Лондоном*, которые выполнили расчет для молекулы водорода. Физическая идея предложенного ими подхода основана на предположении о том, что при образовании молекулы из атомов последние в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов между ними в результате спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбиталях. Это означает, что молекулярную волновую функцию необходимо строить исходя из волновых функций отдельных атомов, причем вблизи ядер волновая функция молекулы должна быть чрезвычайно близка к атомной орбитали.

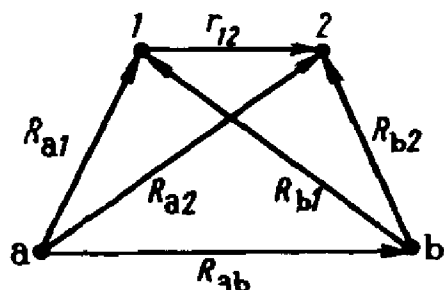


Рис. 4.1. Обозначение расстояний между ядрами (a, b) и электронами (1, 2) в молекуле водорода

*Вальтер Гейтлер (род. в 1904 г.) — немецкий физик, известен своими работами по теории химической связи, последнее время работал в области квантовой теории излучения и космических лучей. Фриц Лондон (1900—1954) — немецкий физик, автор ряда фундаментальных работ по теории химической связи, теории межмолекулярных сил и сверхпроводимости. Ф. Лондону принадлежит идея спин-валентности.

Рассмотрим схему метода на примере молекулы водорода. Оператор гамильтониана для H_2 в приближении Борна—Оппенгеймера имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{a1}} - \frac{e^2}{R_{b2}} - \frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b1}}, \quad (4.21)$$

где все обозначения понятны из рис. 4.1.

В соответствии с идеей метода волновую функцию молекулы составляют из волновых функций атомов. В основном состоянии для двух невзаимодействующих атомов водорода a и b волновую функцию запишем как

$$\Psi_1 = \varphi_a(1) \varphi_b(2), \quad (4.22)$$

где φ — функция $1s$ -АО водорода (см. табл. 2.4). Ввиду неразличимости электронов эквивалентной является и другая форма записи:

$$\Psi_2 = \varphi_a(2) \varphi_b(1). \quad (4.23)$$

Линейная комбинация функций Ψ_1 и Ψ_2 была использована Гейтлером и Лондоном в качестве пробной функции для расчета молекулы водорода:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 = c_1 \varphi_a(1) \varphi_b(2) + c_2 \varphi_a(2) \varphi_b(1). \quad (4.24)$$

Вид пробной функции (4.24) определяет возможность применения вариационного метода Ритца для вычисления энергии молекулы и коэффициентов c_1 и c_2 . Система уравнений (1.67) в данном случае примет вид

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0; \quad (4.25)$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0,$$

где

$$H_{11} = H_{22} = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) H \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2; \quad (4.26)$$

$$H_{12} = H_{21} = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) H \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2; \quad (4.27)$$

$$S_{11} = S_{22} = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = 1; \quad (4.28)$$

$$S_{12} = S_{21} = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_a(2) \varphi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 = S_{ab}^2. \quad (4.29)$$

Отметим, что равенство $H_{12} = H_{21}$ выполняется вследствие эрмитовости оператора гамильтониана, S_{ab} — интеграл перекрывания функций φ_a и φ_b :

$$S_{ab} = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) d\tau_1. \quad (4.30)$$

Секулярное уравнение (1.68) с учетом (4.26) — (4.29) становится достаточно простым:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{ab}^2 \\ H_{12} - ES_{ab}^2 & H_{11} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (4.31)$$

$$H_{11} - E = \pm (H_{12} - ES_{ab}^2). \quad (4.32)$$

Решение (4.32) дает два значения энергии:

$$E_S = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{ab}^2}; \quad (4.33)$$

$$E_A = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{ab}^2}. \quad (4.34)$$

Вычисления показывают, что $E_S < E_A$; следовательно, E_S — энергия основного состояния молекулы водорода, E_A — энергия первого возбужденного состояния (смысл индексов S и A будет понятен из дальнейших выводов).

Вычислим теперь коэффициенты c_1 и c_2 из уравнения (4.25) для E_S и E_A . Для E_S имеем

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - E_S) + c_2(H_{12} - E_S S_{ab}^2) &= 0; \\ c_1(H_{12} - E_S S_{ab}^2) + c_2(H_{11} - E_S) &= 0, \end{aligned} \quad (4.35)$$

или, принимая во внимание (4.33),

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-H_{12} + E_S S_{ab}^2}{H_{11} - E_S} = \frac{H_{11} S_{ab}^2 - H_{12}}{H_{11} S_{ab}^2 - H_{12}} = 1. \quad (4.36)$$

Итак, получены отношения коэффициентов, но не их числовые значения. Такая ситуация является обычной при решении системы однородных уравнений (1.67). Числовые значения коэффициентов получают, используя нормированность полной волновой функции:

$$\begin{aligned} c_1^2 \iint [\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)]^2 d\tau_1 d\tau_2 &= \\ = c_1^2 \iint [\varphi_a^2(1) \varphi_b^2(2) + 2\varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_a(2) \varphi_b(1) + \\ + \varphi_a^2(2) \varphi_b^2(1)] d\tau_1 d\tau_2 &= c_1^2 (2 + 2S_{ab}^2) = 1; \end{aligned} \quad (4.37)$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}}. \quad (4.38)$$

Окончательный вид функции основного состояния атома водорода

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)]. \quad (4.39)$$

Аналогично можно получить волновую функцию возбужденного состояния:

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1)]. \quad (4.40)$$

Теперь становится понятным смысл индексов S и A , которые означают, что функции (4.39) и (4.40) соответственно симметричны и антисимметричны относительно перестановок координат электронов.

Построим спин-орбитали, соответствующие функциям Ψ_S и Ψ_A . Для этого необходимо эти функции умножить на спиновые функции, причем такой симметрии, чтобы произведение пространственной функции на спиновую было антисимметрично по отношению к перестановке координат электронов. Функцию Ψ_S необходимо умножить на антисимметричную спиновую функцию, а Ψ_A — на симметричную. В разд. 3.2.1 были рассмотрены возможные спиновые функции двухэлектронной системы. Эти результаты справедливы также и для молекулы водорода. Окончательно спин-орбитали основного и возбужденного состояний молекулы водорода в методе Гейтлера—Лондона имеют вид

$${}^1\Psi = \frac{1}{\sqrt{2+2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)]; \quad (4.41)$$

$${}^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2-2S_{ab}^2}} [\varphi_a(1) \varphi_b(2) - \varphi_a(2) \varphi_b(1)] \begin{cases} \alpha(1) \alpha(2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) + \alpha(2) \beta(1)], \\ \beta(1) \beta(2). \end{cases} \quad (4.42)$$

Основное состояние является синглетным, а возбужденное — триплетным. Для триплетного состояния имеются три спиновые функции и соответственно три спин-орбитали, которые отвечают одной энергии.

Вычислим теперь энергии основного и возбужденного состояний молекулы водорода, используя явный вид функций Ψ_S и Ψ_A . Для этого необходимо вычислить матричные элементы H_{11} и H_{12} . Оператор Гамильтона молекулы водорода можно записать в виде суммы:

$$H = H_a(1) + H_b(2) + H_{ab}; \quad (4.43)$$

$$H_a(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{R_{a1}}; \quad H_b(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{R_{b2}}; \quad (4.44)$$

$$H_{ab} = -\frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{R_{ab}}. \quad (4.45)$$

Функции φ_a и φ_b — $1s$ -АО атома водорода, которые являются собственными функциями операторов H_a и H_b , т. е.

$$H(1) \varphi_a(1) = E_H \varphi_a(1), \quad (4.46)$$

где E_H — энергия изолированного атома водорода.

Вычислим H_{11} :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) [H_a(1) + H_b(2) + H_{ab}] \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) H_{ab} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 + \\ &+ \int \varphi_a(1) H_a(1) \varphi_a(1) d\tau_1 \int \varphi_b^2(2) d\tau_2 + \\ &+ \int \varphi_b(2) H_b(2) \varphi_b(2) d\tau_2 \int \varphi_a^2(1) d\tau_1 = J + 2E_H, \end{aligned} \quad (4.47)$$

где J — кулоновский интеграл, определяемый как

$$J = \iint \varphi_a(1) \varphi_b(2) H_{ab} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (4.48)$$

Аналогичным образом можно оценить матричный элемент H_{12} , где

$$\begin{aligned} \iint \varphi_a(2) \varphi_b(1) H_a(1) \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 = \\ = \int \varphi_a(2) \varphi_b(2) d\tau_2 \int \varphi_b(1) H_a(1) \varphi_a(1) d\tau_1 = E_H S_{ab}^2. \end{aligned} \quad (4.49)$$

Определяя обменный интеграл K как

$$K = \iint \varphi_a(2) \varphi_b(1) H_{ab} \varphi_a(1) \varphi_b(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (4.50)$$

получим

$$H_{12} = K + 2E_H S_{ab}^2. \quad (4.51)$$

Подставляя (4.47) и (4.51) в выражение для энергий (4.33) и (4.34), получим

$$E_S = 2E_H + \frac{J + K}{1 + S_{ab}^2}; \quad (4.52)$$

$$E_A = 2E_H + \frac{J - K}{1 - S_{ab}^2}. \quad (4.53)$$

Зависимость энергии E_S и E_A от межъядерного расстояния R_{ab} для молекулы H_2 показана на рис. 4.2. В табл. 4.2 приведены числовые значения интегралов J , K , а также энергии состояний E_S и E_A в зависимости от межъядерного расстояния R_{ab} .

Метод Гейтлера—Лондона предсказывает, что энергетическая кривая, соответствующая синглетному состоянию, имеет минимум, в то время как триплетное состояние отвечает отталкиванию атомов водорода. Следовательно, в триплетном состоянии молекула водорода не может существовать, а в синглетном состоянии $^1\Psi$ молекула устойчива.

Минимум энергии на кривой $E_S(R_{ab})$ достигается при $R_{ab} = 0,086$ нм. Экспериментальное значение равновесного расстояния в молекуле водорода $R = 0,074$ нм удовлетворительно согласуется с рассчитанным значением. Энергия связи (глубина минимума), однако, оказывается равной 3,14 эВ, что заметно ниже экспериментального значения энергии связи в молекуле, равной 4,747 эВ.

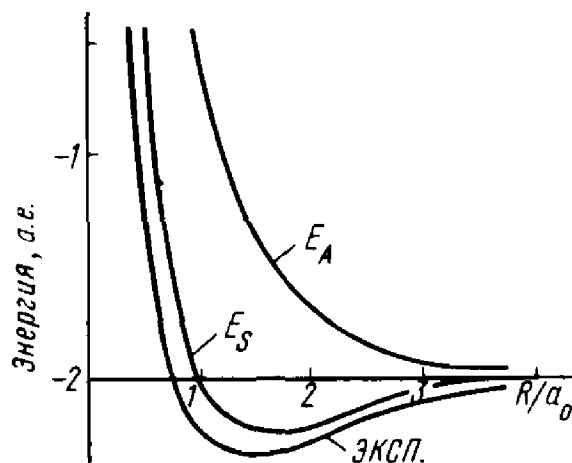


Рис. 4.2. Кривые полной энергии для различных состояний молекулы водорода

Таблица 4.2. Величины интегралов J , K и энергий основного (E_S) и возбужденного (E_A) состояний молекулы водорода в методе Гейтлера—Лондона

R_{ab}/a_0	J , эВ	K , эВ	E_S , эВ	E_A , эВ
0	∞	∞	∞	∞
0,5	22,1067	18,0919	-6,2978	24,4604
1,0	2,6067	-2,4407	-27,1147	-8,0324
1,5	-0,2830	-4,3985	-30,2779	-18,5286
2,0	-0,5211	-3,2693	-30,0303	-23,0210
2,5	-0,3456	-1,9795	-29,1310	-25,1420
3,0	-0,1891	-0,9877	-28,3447	-26,1923
4,0	-0,0449	-0,2762	-27,5201	-26,9705

Задача 4.2. Построить волновую функцию основного состояния молекул N_2 и LiH по методу ВС.

4.2.1. Уточненные расчеты молекулы водорода по методу валентных связей

Дальнейшие улучшения волновой функции молекулы водорода основывались на простых физических идеях. При сближении двух атомов водорода электроны начинают притягиваться одновременно к двум ядрам, вследствие этого их орбитали сжимаются. Сжатие орбиталей можно учесть при изменении показателей экспонент

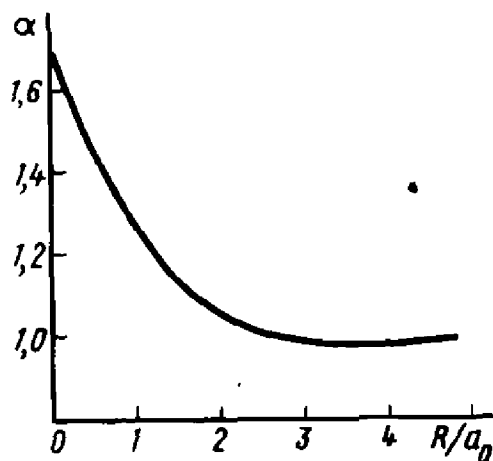


Рис. 4.3. Зависимость константы экранирования α от межъядерного расстояния для волновой функции Уанга в молекуле водорода

$$\frac{\partial E_s(\alpha)}{\partial \alpha} = 0.$$

Такое уточнение впервые предложил С. Уанг (1928). Он выполнил свои расчеты лишь для положения равновесия. Н. Розен (1931) обобщил эти расчеты для произвольного межъядерного расстояния. На рис. 4.3 изображена кривая, найденная Розеном для α как функции от R_{ab} .

На малых расстояниях, когда два ядра Н сливаются с образованием атома He, экспонента α должна приближаться к слэтеровской экспоненте атома He. При $R_{ab} \rightarrow \infty$ экспонента стремится к экспоненте изолированного атома водорода: $\alpha \rightarrow 1$. При равновесном межъядерном расстоянии ($R_{ab} = 0,0743$ нм) $\alpha = 1,166$, а энергия связи равна 3,76 эВ, что значительно точнее прежнего значения 3,14 эВ. Атом, находясь близко от другого атома, будет поляризовать его, вследствие чего атомная орбиталь не будет симметричной относительно ядра. Этот эффект можно включить в АО, заменив сферически-симметричную АО поляризованной орбиталью вида

$$\varphi_a = \lambda_1 e^{-\alpha r_a} + \lambda_2 x e^{-\alpha r_a}, \quad (4.54)$$

где ось x направлена от атома a к атому b . Аналогичный вид имеет и функция φ_b . Параметры λ_1 , λ_2 , так же как и α , определяются из условия минимума энергии. Расчеты с функцией (4.54) дают энергию связи 4,02 эВ.

При сближении атомов есть вероятность того, что оба электрона окажутся вблизи одного и того же ядра. В этом случае волновая функция системы имеет вид

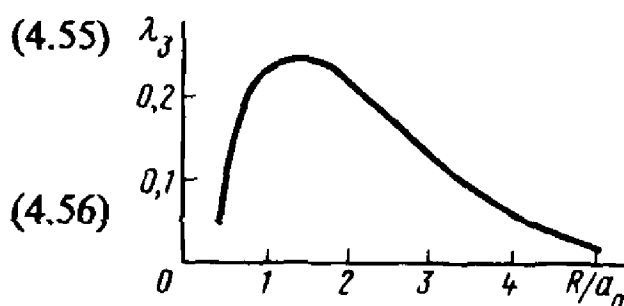
атомных орбиталей φ_a и φ_b . Для изолированного атома $H_a \varphi_a = Ce^{-r_a}$, для атома Н в молекуле H_2 можно использовать функцию $\varphi_a = Ce^{-\alpha r_a}$, где α — некоторый вариационный параметр, выбираемый из условия минимума полной энергии молекулы. Аналогично выбирается атомная функция для атома H_b . Полная волновая функция строится так же, как в методе Гейтлера—Лондона. Тогда, проводя аналогичные вычисления, мы получим, что энергии E_s и E_A зависят от параметра α . Параметр α для основного состояния H_2 находится из условия минимума E :

$$\Psi_{\text{ков}} = \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_b(1)\varphi_b(2), \quad (4.55)$$

где

$$\varphi_a = Ce^{-\alpha_1 r_a};$$

$$\varphi_b = Ce^{-\alpha_1 r_b}.$$



Если обозначить ранее рассмотренную функцию, имеющую чисто ковалентный характер, через $\Psi_{\text{ков}}$, то полную волновую функцию можно представить в виде

$$\Psi = \Psi_{\text{ков}} + \lambda_3 \Psi_{\text{ион}}.$$

Энергия, вычисленная с такой волновой функцией, зависит от λ_1 , λ_2 , λ_3 , α , α_1 и R_{ab} . Расчеты дают $\lambda_3 = 1/4$. Это свидетельствует о том, что при равновесном расстоянии доля ионного характера связи значительно меньше доли ковалентного. Зависимость λ_3 от R_{ab} показана на рис. 4.4.

Г. Джеймс и А. Кулидж (1933) показали, что без включения в волновую функцию члена r_{12}^2 лучшее значение энергии связи не может превысить величину 4,27 эВ. Ими была предложена пробная волновая функция молекулы H_2 в виде ряда

$$\Psi(1, 2) = \sum_{i, j, k, l, n} c_{ijkln} (\xi_1^i \eta_1^j \xi_2^k \eta_2^l + \xi_1^k \eta_1^l \xi_2^i \eta_2^j) \exp[-\alpha(\xi_1 + \xi_2)r_{12}^n], \quad (4.57)$$

где ξ и η — эллиптические координаты электронов*. Используя 13-членную функцию этого ряда, Джеймс и Кулидж вычислили энергию связи, отличающуюся всего на 0,05 эВ от экспериментальной величины. Дальнейшие улучшения волновой функции связаны с учетом большого числа членов в разложении функции по степеням r_{12} . Наиболее точные расчеты молекул H_2 проведены В. Колосом** и С. С. Дж. Рутааном*** (1960) и В. Колосом и Л. Вольниевичем

$$* \quad \zeta_1 = \frac{R_{a1} + R_{b1}}{R_{ab}}; \quad \zeta_2 = \frac{R_{a2} + R_{b2}}{R_{ab}};$$

$$\eta_1 = \frac{R_{a1} - R_{b1}}{R_{ab}}; \quad \eta_2 = \frac{R_{a2} - R_{b2}}{R_{ab}}.$$

Обозначения R_{a1} , R_{a2} и т. д. см. на рис. 4.1.

** Влодзимеж Колос (род. в 1936 г.) — польский физик-теоретик, основные работы посвящены теории химической связи и методам расчета двухатомных молекул.

*** С. С. Дж. Рутаан (род. в 1928 г.) — американский физик, ученик Р. Маликена. Впервые в методе Хартри—Фока применил для разложения МО идею линейной комбинации атомных орбиталей и получил уравнения, носящие его имя,

(1965) соответственно с 50- и 100-членными функциями типа (4.57). Полученная в результате расчетов теоретическая величина энергии диссоциации молекулы H_2 $D_{\text{теор}} = 36117,4 \text{ см}^{-1}$ оказалась даже ниже наиболее точного известного экспериментального значения $D_{\text{эксп}} = (36113 \pm 0,03) \text{ см}^{-1}$. Это расхождение между теорией и экспериментом, противоречащее вариационному принципу (см. разд. 1.3), было необъяснимым в течение нескольких лет. Оно даже дало толчок для предположений о неполной адекватности самой теории квантовой механики или о наличии какого-то нового неизвестного эффекта, не учитываемого в гамильтониане молекулы H_2 . Решение загадки оказалось прозаическим. Г. Герцберг* (1969) выполнил исключительно трудоемкие и весьма точные измерения и показал, что ошибка в старых измерениях энергии диссоциации была в действительности значительно больше, чем предполагалось ранее. Полученное им новое значение энергии диссоциации лежало в пределах $36118,3—36116,3 \text{ см}^{-1}$, причем большее значение является предпочтительным. Согласие с теоретическими расчетами оказалось превосходным.

Метод ВС можно использовать и для расчета многоатомных молекул, но такие расчеты не получили широкого распространения. В последнее время развивается новый подход — *обобщенный метод валентных связей*, который синтезирует идеи двух методов: ВС и молекулярных орбиталей.

4.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО)

4.3.1. Общие положения. Аналогия с теорией многоэлектронного атома

В 1927—1929 гг. Ф. Хунд**, Дж. Леннард—Джонс и Р. С. Малликен*** развили идею нового подхода к поиску волновой функции молекулы, известного под названием *метода молекулярных орбиталей* (МО).

Если в методе ВС волновая функция молекулы строится исходя из комбинаций волновых функций, образующих молекулу атомов,

которые являются основой всех неэмпирических и полуэмпирических методов МО.

*Герхард Герцберг (род. в 1904 г.) — канадский физик, крупнейший специалист по спектроскопии молекул и радикалов. За работы в этой области в 1971 г. удостоен Нобелевской премии по химии, хотя известен больше как физик и астрофизик.

**Фридрих Хунд (род. в 1896 г.) — немецкий физик, один из создателей метода молекулярных орбиталей. Известен работами по квантовой теории атомов, молекул, спектроскопии, по строению периодической системы.

***Роберт Сэндerson Малликен (1896 — 1986) — американский химик, нобелевский лауреат по химии 1966 г. Один из создателей метода МО. Автор фундаментальных работ по теории симметрии молекул и молекулярных спектров.

то в методе МО полная волновая функция молекулы строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, которые образуют молекулярный остов. Тем самым исходная идея метода МО примыкает к концепции АО с той разницей, что в отличие от последних МО являются многоцентровыми орбиталями. Значение этой аналогии состоит в возможности перенесения в теорию МО всех основных положений теорий и методов многоэлектронного атома.

Подобно атомным орбиталям, МО представляет собой одноэлектронную функцию (т. е. зависящую явно от координат только одного электрона), которая включает пространственную и спин-овую компоненты — *спин-орбиталь*:

$$\varphi(\vec{r}_1, \sigma_1) = \varphi(\vec{r}_1) \chi'(\sigma_1). \quad (4.58)$$

Каждая МО характеризуется своим значением энергии, и в соответствии с принципом построения все электроны молекулы располагаются попарно (одной пространственной функции отвечают две спин-овые $\chi_1(+1) = \alpha(1)$ и $\chi_1(-1) = \beta(1)$) на МО, заполняя их в порядке повышения энергии.

Полная волновая функция молекулы, содержащей $2n$ электронов на n попарно заполненных МО, описывается слэтеровским определителем

$$\Psi = [(2n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) \alpha(1) \varphi_1(\vec{r}_2) \alpha(2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{2n}) \alpha(2n) \\ \varphi_1(\vec{r}_1) \beta(1) \varphi_1(\vec{r}_2) \beta(2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{2n}) \beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(\vec{r}_1) \beta(1) \varphi_n(\vec{r}_2) \beta(2) & \dots & \varphi_n(\vec{r}_{2n}) \beta(2n) \end{vmatrix}, \quad (4.59)$$

учитывающим требование антисимметрии волновой функции по отношению к перестановке любой пары электронов.

Полная энергия молекулы с волновой функцией (4.59) определяется обычным соотношением

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle,$$

где гамильтониан молекулы берется в приближении Борна—Оппенгеймера в виде (4.4). Как было показано ранее в (3.47), полная энергия системы электронов с волновой функцией (4.59) может быть записана как

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha > \beta}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}. \quad (4.60)$$

Задача 4.3. Пусть Ψ из (4.59) является хартри-фоковской волновой функцией для замкнутой оболочки молекулы. Получить выражение (4.60) для полной энергии молекулы.

Последний член в (4.60), отсутствующий в выражении полной энергии атома (3.35 и 3.47), описывает электростатическую энергию отталкивания положительно заряженных ядер атомов.

Таким образом, аппарат теории многоэлектронного атома легко переносится на случай молекулы в приближении МО и основная задача метода МО вырисовывается как нахождение пространственных функций МО φ_i , на основе которых составляется выражение (4.60).

4.3.2. Приближение линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО)

В принципе для нахождения одноэлектронных функций МО можно использовать метод Хартри—Фока и получить таблицы их числовых значений подобно тому, как это делается для атома. Такой путь ведет к лучшим возможным значениям молекулярных волновых функций и применяется для некоторых двухатомных молекул. Его недостатком кроме отсутствия решения в аналитической форме являются большие математические трудности, которые в случае атомов частично устраняются наличием центральной симметрии системы.

Для молекул соображения симметрии также весьма важны, МО должна характеризоваться теми же элементами симметрии, какими обладает сама молекула (конфигурация ее атомных ядер). Однако эти соображения лишь ограничивают, но отнюдь не определяют вид волновых функций МО. Из различных приближений, которые можно применить для построения МО, наилучшим (хотя и не единственно возможным) является приближение ЛКАО. В этом приближении каждая МО записывается в виде линейной комбинации АО атомов, образующих молекулу, т. е.

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^N c_{iv} \chi_v. \quad (4.61)$$

Форма уравнения (4.61) имеет два существенных достоинства. Во-первых, при «движении» электрона по МО, когда он находится вблизи ядра атома v , его поведение и его волновая функция должны «совпадать» с соответствующими характеристиками в атоме. Это требование хорошо обеспечивается разложением (4.61). Во-вторых, форма уравнения (4.61) особенно удачна потому, что для нахождения неизвестных коэффициентов c_{iv} может быть применен вариационный метод Ритца (см. разд. 1.4).

Приближение ЛКАО для поиска вида МО ϕ_i и представление полной волновой функции молекулы в виде слэтеровского определителя (4.59) ведет в рамках метода Хартри—Фока с использованием гамильтониана (4.4) к уравнениям, полученным впервые в 1951 г. Рутааном. Эти уравнения являются приближением к уравнениям Хартри—Фока и лежат в основе почти всех современных неэмпирических методов расчета сложных молекулярных систем. Они служат также исходными для развития всех основных полуэмпирических теорий метода МО.

4.3.3. Уравнения Рутаана

Рассмотрим систему с замкнутой оболочкой. МО молекулы представим в виде ЛКАО (4.61). Функции АО выбирают по одному из типов, описанных в разд. 3.4.2. Коэффициенты разложения $c_{i\mu}$ необходимо найти исходя из условия минимума полной энергии молекулы (4.60) с учетом ортонормированности всех МО ϕ_i . Повторяя рассуждения, полностью аналогичные сделанным при выводе уравнений Хартри, и применяя вариационный принцип Ритца, придем к уравнениям Рутаана

$$\sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0; \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (4.62)$$

где введены обозначения для матричных элементов:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j^{\text{заняты}} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)]; \quad (4.63)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1; \quad (4.64)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) H_i^{\text{core}} \chi_{\nu}(1) d\tau_1, \quad (4.65)$$

$$\text{где } H_i^{\text{core}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}};$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (4.66)$$

Суммирование в (4.63) ведется только по занятым МО. Матрицу $S_{\mu\nu}$ называют *матрицей интегралов перекрывания*, так как ее соответствующие элементы говорят о степени пространственного перекрывания АО χ_{μ} и χ_{ν} . $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ — интегралы межэлектронного взаимодействия.

Задача 4.4. Вывести уравнения Рутаана (4.62) из выражения для полной энергии (4.60), используя вариационный принцип Ритца.

Уравнения (4.62) аналогичны уравнениям (1.67) в методе Ритца, но здесь матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят от коэффициентов c_{λ} . Поэтому уравнения Рутаана (4.62) являются нелинейными однородными уравнениями относительно неизвестных величин c_{λ} . Введем обозначение

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{M} c_{j\lambda} c_{j\sigma}, \quad (4.67)$$

где суммирование ведется по всем занятым электронами МО. $P_{\lambda\sigma}$ называют матрицей порядков связей между АО χ_{λ} и χ_{σ} . Матрицу $F_{\mu\nu}$ перепишем в новом виде:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right]. \quad (4.68)$$

Систему нелинейных однородных уравнений (4.62) можно свести к системе линейных однородных уравнений с помощью процедуры самосогласования.

Общая схема самосогласования состоит в следующем: задаются начальными коэффициентами $c_{\mu}^{(0)}$, с помощью которых вычисляют $F_{\mu\nu}^{(0)}$. Считая, что на этом этапе $F_{\mu\nu}^{(0)}$ не зависит от c_{μ} , получают систему уравнений

$$\sum_{\nu=1}^N c_{\nu} (F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N, \quad (4.69)$$

являющуюся линейной и однородной. Эта система (4.69) имеет нетривиальные решения при условии равенства ее детерминанта нулю:

$$|F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0. \quad (4.70)$$

Из уравнения (4.70) находят корни $\varepsilon_i^{(0)}$. Подставляя $\varepsilon_i^{(0)}$ в (4.69), вычисляют коэффициенты $c_{\mu}^{(1)}$. Затем найденные $c_{\mu}^{(1)}$ снова подставляют в $F_{\mu\nu}$, вычисляют $\varepsilon_i^{(1)}$ и $c_{\mu}^{(2)}$ и т. д. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока полная энергия (4.60) или матрица порядков связей (4.67) для двух последовательных вычислений (итераций) не будут совпадать с заданной точностью, т. е.

$$E^{(i)} - E^{(i-1)} \leq \Delta_1 \quad (4.71)$$

или

$$P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)} \leq \Delta_2 \quad (4.72)$$

для всех μ и ν .

Количество собственных значений ε_i и соответствующих им собственных функций φ_i равно порядку определителя (4.70), т. е. числу базисных функций N в разложении ЛКАО (4.61).

Слэтеровский определитель (4.59), определяющий полную волновую функцию системы, строится из n занятых ($n = N/2$) электронами МО. В минимизации полной энергии молекулы участвуют только занятые МО и, так как матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят только от $P_{\lambda\sigma}$, а порядок связи рассчитывается из волновых функций только занятых орбиталей, только они могут рассматриваться как физически определенные. Незанятые МО, получаемые из уравнений Рутаана, не участвуют в минимизации полной энергии системы, поэтому их соответствие истинным энергетическим уровням молекулы не вполне определено. Такие уровни называют *виртуальными*.

В соответствии с идеями вариационного принципа чем ближе к полному набору базис разложения МО по АО (4.61), т. е. чем больше число базисных функций N , тем более точные решения для МО могут быть получены. С этой точки зрения в наиболее точных расчетах стремятся к увеличению базиса. Однако эта тенденция встречает серьезные ограничения. Для того чтобы провести расчеты по схеме Рутаана, надо вычислить в первую очередь все члены, входящие в матричные элементы $F_{\mu\nu}$. Основная трудность, определяющая требуемое для расчета время работы ЭВМ и, следовательно, стоимость расчета, связана с вычислением интегралов $(\mu\nu | \lambda\sigma)$. Подсчитано, что число p одноэлектронных интегралов типа $S_{\mu\nu}$ и $H_{\mu\nu}$ связано с размером базиса N соотношением $p = \frac{1}{2}N(N+1)$, а число двухэлектронных интегралов типа $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ равно

$$q = \frac{1}{2}p(p+1), \quad (4.73)$$

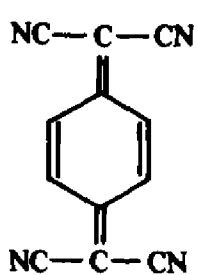
т. е. общее число интегралов можно оценить по формуле

$$p+q = \frac{N}{4}(N+1) \left[\frac{N}{2}(N+1) + 1 \right] \sim \frac{N^4}{8}. \quad (4.74)$$

Таким образом, с ростом размера базиса разложения N число интегралов резко возрастает. В табл. 4.3 приведено число интегралов, которое необходимо вычислять в расчетах методом МО молекул при использовании минимального базиса (см. разд. 4.3.5).

Орбитали χ_μ , χ_ν , χ_λ , χ_σ могут принадлежать разным атомам в молекуле, т. е. могут находиться на разных центрах. Точное вычисление (с точностью 10^{-5}) четырехцентрового интеграла, включающего, например, $3d$ -функции фосфора и $1s$ -функции водорода, занимает ~ 10 с работы ЭВМ типа ЕС-1060 (2 млн. операций в 1 с). Для расчета пятиатомной молекулы требуется рассчитать ~ 1000 таких интегралов, что потребует ~ 3 ч непрерывной работы ЭВМ этого типа.

Таблица 4.3. Общее число одноэлектронных и двухэлектронных интегралов в зависимости от базиса

Молекула	Базис		Одноэлектронные интегралы p	Двухэлектронные интегралы q	Общее число $p+q$
	N	тип АО			
H_2	2	$1s$	3	6	9
CH_4	9	$1s$ -, $2s$ -, $2p$ - АО углерода, $1s$ -АО водорода	45	1035	1080
Бензол C_6H_6	36	$1s$ -, $2s$ -, $2p$ - АО углерода, $1s$ -АО водорода	666	222111	222777
 тетрациано- хинодиметан	84	$1s$ -, $2s$ -, $2p$ - АО углерода и азота, $1s$ -АО водорода	3570	6374235	6377805

Таким образом, важнейшая задача в расчетах по методу Рутаана — нахождение наиболее удачного компромисса между размером базиса и числом подлежащих расчету интегралов. Основные используемые способы выбора базиса рассматриваются в разд. 4.3.5.

4.3.4. Уравнения Рутаана для открытых оболочек

Для многоэлектронных систем, полный спин которых отличен от нуля, уравнения Хартри—Фока и Рутаана в представленной ранее форме для замкнутых оболочек не могут быть применимы. Поэтому необходимо обобщить теорию Хартри—Фока на системы с открытыми электронными оболочками, т. е. на системы, в которых отдельные МО содержат по одному электрону. Предположим, что в такой системе m МО заняты двумя электронами и n МО заняты одним электроном. Согласно правилу Хунда, волновая функция основного состояния должна иметь максимальную мультиплетность и, следовательно, ее можно записать в виде следующего слэтеровского определителя:

$${}^{n+1}\Psi_{\text{отр}} = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_m \bar{\varphi}_m \varphi_{m+1} \varphi_{m+2} \dots \varphi_{m+n}|. \quad (4.75)$$

Мультиплетность этой функции равна $n+1$, т. е. число электронов

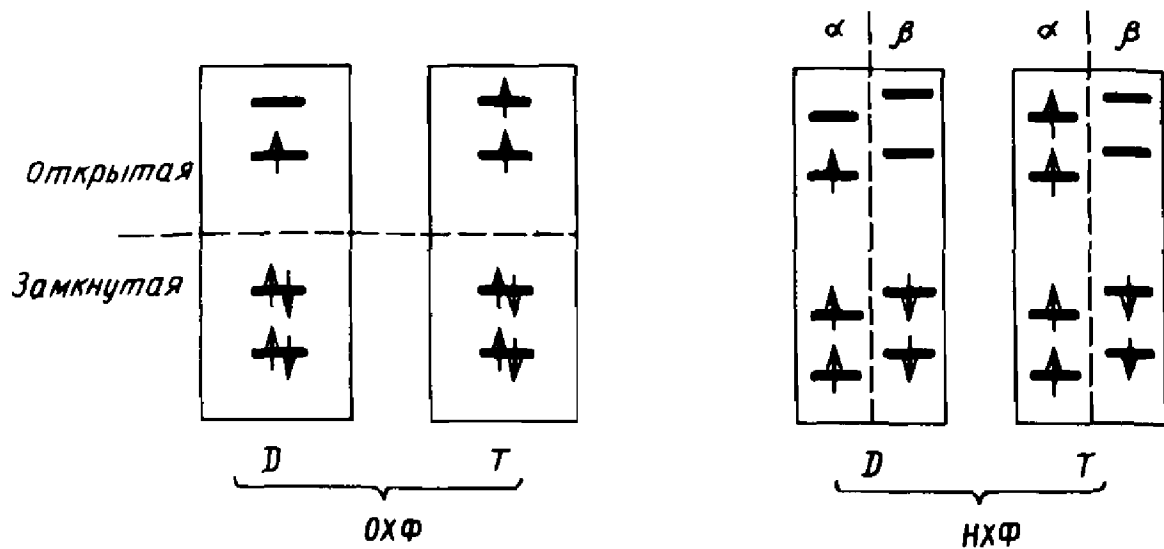


Рис. 4.5. Схема электронного распределения по МО открытых оболочек в ограниченном (ОХФ) и неограниченном (НХФ) методах Хартри—Фока:
D — дублетная; T — триплетная конфигурации

со спиновой функцией α на n больше числа электронов со спиновой функцией β .

Волновые функции подобного типа, записанные в виде одного слэтеровского определителя (4.75), обладают существенным недостатком: спаренные электроны с разными спиновыми функциями α и β описываются одной и той же пространственной частью спин-орбитали (одной МО), что иллюстрирует рис. 4.5. Но число α -электронов в нашем случае больше числа β -электронов, поэтому электроны с α -спином в дважды заполненных МО будут испытывать большее отталкивание от неспаренных α -электронов, чем электроны с β -спином в дважды заполненной МО. Этот эффект должен быть отражен определенными различиями в пространственных функциях α - и β -электронов в заполненных МО. Задавать одну и ту же пространственную часть для α - и β -электронов — значит налагать не вполне оправданное ограничение на волновую функцию, а следовательно, и на пространственное распределение электронов. Чтобы снять отмеченное ограничение, необходимо задать для α - и β -электронов различные формы пространственных функций $\varphi_1^\alpha, \varphi_2^\alpha, \dots, \varphi_{m+n}^\alpha$ и $\varphi_1^\beta, \varphi_2^\beta, \dots, \varphi_m^\beta$, где $\varphi_1^\alpha \neq \varphi_1^\beta$; $\varphi_2^\alpha \neq \varphi_2^\beta$ и т. д. (рис. 4.5). Тогда полная волновая функция рассматриваемой системы примет вид

$$^{n+1}\Psi_{\text{неогр}} = |\varphi_1^\alpha \alpha \varphi_1^\beta \beta \varphi_2^\alpha \alpha \varphi_2^\beta \beta \dots \varphi_m^\alpha \alpha \varphi_m^\beta \beta \varphi_{m+1}^\alpha \alpha \varphi_{m+2}^\alpha \alpha \dots$$

$$\varphi_{m+n}^\alpha \alpha| = |\varphi_1^\alpha \bar{\varphi}_1^\beta \varphi_2^\alpha \bar{\varphi}_2^\beta \dots \varphi_m^\alpha \bar{\varphi}_m^\beta \varphi_{m+1}^\alpha \varphi_{m+2}^\alpha \dots \varphi_{m+n}^\alpha|. \quad (4.76)$$

Напомним, что здесь для аппроксимации МО φ_i^α и φ_i^β используется приближение ЛКАО (4.61):

$$\varphi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu}^\alpha \chi_\mu; \quad \varphi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu}^\beta \chi_\mu.$$

Волновая функция ${}^{n+1}\Psi_{\text{огр}}$ является частным случаем функции ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$, и, как следует из вариационной теоремы, использование ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ должно вести к понижению полной энергии системы, т. е.

$$E = \langle {}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}} | H | {}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}} \rangle \leq \langle {}^{n+1}\Psi_{\text{огр}} | H | {}^{n+1}\Psi_{\text{огр}} \rangle. \quad (4.77)$$

В этом равенстве считается, что ${}^{n+1}\Psi_{\text{огр}}$ и ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ нормированы. Таким образом, ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ — более точная волновая функция, чем ${}^{n+1}\Psi_{\text{огр}}$. Не вдаваясь в детальное рассмотрение, отметим, что ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ в общем случае не является собственной функцией спинового оператора S^2 и, следовательно, не соответствует точно чистым синглетным, дублетным, триплетным и т. д. электронным состояниям. Для устранения примешивания состояний высшей мультиплетности развиты различные варианты методов проектирования требуемой спиновой компоненты. В то же время ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ является собственной функцией S_z с собственным числом, равным $n\hbar$. Процедура минимизации функционала (4.77) с волновой функцией ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ полностью подобна минимизации с ${}^{n+1}\Psi_{\text{огр}}$. Метод, основанный на использовании $\Psi_{\text{огр}}$, называют *ограниченным методом Хартри—Фока*, а на $\Psi_{\text{неогр}}$ — *неограниченным методом Хартри—Фока*. Не будем повторять вывод уравнений Рутаана для открытых оболочек, а запишем окончательные уравнения, которые представляют собой систему взаимозацепляемых уравнений:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^N c_{i\nu}^{\alpha} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) &= 0; \\ \sum_{\nu=1}^N c_{i\nu}^{\beta} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) &= 0. \end{aligned} \quad (4.78)$$

В этих уравнениях матричные элементы $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ и $F_{\mu\nu}^{\beta}$ имеют вид

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma | \lambda\nu)]; \\ F_{\mu\nu}^{\beta} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma | \lambda\nu)], \end{aligned} \quad (4.79)$$

где

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_i^{m+n} c_{i\lambda}^{\alpha} c_{i\sigma}^{\alpha}; \quad P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i=1}^m c_{i\lambda}^{\beta} c_{i\sigma}^{\beta},$$

а матричные элементы полной матрицы плотности

$$P_{\lambda\sigma} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + P_{\lambda\sigma}^{\beta}. \quad (4.80)$$

Из выражений (4.80) можно найти *спиновую матрицу плотности*:

$$P_{\lambda\sigma}^{\text{спин}} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} - P_{\lambda\sigma}^{\beta}. \quad (4.81)$$

Отличие уравнений Рутаана для открытых оболочек (4.78) от уравнений для закрытых оболочек (4.62) заключается в том, что система (4.78) содержит в два раза больше уравнений ($2N$, где N — базис ЛКАО), чем система (4.62). Таким образом, снятие ограничения на волновую функцию ${}^{n+1}\Psi_{\text{отр}}$ и превращение ее в ${}^{n+1}\Psi_{\text{неогр}}$ приводит к увеличению порядка системы уравнений (4.78) по сравнению с (4.62).

Уравнения (4.78) принципиально ничем не отличаются от уравнений (4.62), и ясно, что решение их проводится одинаковым итеративным путем.

4.3.5. Выбор базисных атомных функций

Выбор базисных атомных функций в разложении ЛКАО (4.62) является важной задачей, так как именно им определяется, насколько точно ряд ЛКАО аппроксимирует молекулярную орбиталь Хартри—Фока. Этот ряд должен достаточно быстро сходиться, т. е. малое число атомных орбиталей должно аппроксимировать МО с требуемой точностью. Существует три основных критерия для выбора базисных функций:

1. Базисные функции должны давать в основном хорошее приближение к истинной волновой функции (например, возле ядер и на больших расстояниях от них).

2. Базисные функции должны допускать аналитическое вычисление нужных интегралов.

3. Полное число базисных функций не должно быть очень большим.

Рассмотрим это более подробно. Любую непрерывную функцию можно разложить по полному набору функций. Полиномы Лягерра, Лежандра и многие другие образуют полную систему функций. Например, непрерывную функцию одной переменной $f(x)$ можно разложить в ряд по полиномам Лягерра:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n L_n(x). \quad (4.82)$$

Функцию нескольких переменных также можно разложить по каждому ее аргументу в такой же ряд:

$$f(x, y, z) = \sum_m \sum_n \sum_k c_{mnk} L_m(x) L_n(y) L_k(z). \quad (4.83)$$

Естественно, возникает желание использовать такие ряды в разложении молекулярной орбитали. Трудность состоит в том, что не для всякой функции эти ряды быстро сходятся, т. е. небольшое количество членов хорошо аппроксимирует функцию $f(x)$. Оказывается, что для разложения волновой функции в такой ряд необходимо брать большое число членов (1000 и более), чтобы получить достаточно хорошие результаты. Такое увеличение базиса приводит к увеличению времени счета.

Наиболее быстро сходящиеся ряды строятся на базисе атомных орбиталей, т. е. физическая идея ЛКАО оказалась также и лучшей с математической точки зрения. Лучшими атомными функциями являются самосогласованные атомные орбитали, вычисленные Э. Клементи и Р. Ватсоном путем решения уравнений Хартри—Фока для атомов. Однако эти функции получаются не в аналитическом виде, а в табличном. Проводить расчеты с функциями, заданными в числовом виде, крайне трудно и неудобно. Поэтому нерационально использовать АО Хартри—Фока в расчетах по методу Рутаана, являющегося приближением к уравнениям Хартри—Фока. В качестве базиса АО можно использовать слэтеровские орбитали. Однако из рис. 3.6 видно, что слэтеровская АО плохо описывает хартри-фоковскую АО вблизи ядра. В то же время две слэтеровские АО достаточно хорошо аппроксимируют точную хартри-фоковскую функцию атома, в связи с чем был предложен весьма распространенный дубль-зета-базис (DZ), где каждая атомная функция аппроксимируется двумя слэтеровскими функциями с разными экспонентами. Например, для углерода выбираются экспоненты, представленные ниже:

АО	1s	1s'	2s	2s'	2p	2p'
exp	5,2309	7,9690	1,1678	1,8203	1,2507	2,7263

Расчеты по методу Рутаана можно разделить на два класса: расчеты с минимальным атомным базисом и с расширенным. *Минимальный базисный ряд* состоит только из АО внутренних и валентных оболочек свободных атомов, *расширенный базис* включает дополнительно атомные орбитали, не занятые в основном состоянии. Расчеты с минимальным базисом, без сомнения, легче, однако расширенный базис дает более точные результаты. Как уже указывалось в расчетах по методу Рутаана, основная сложность заключается в вычислении интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, вычисления которых на слэтеровских функциях чрезвычайно сложны и трудоемки. Для упрощения расчетов Бойс (1950) использовал набор гауссовского типа для аппроксимации каждой слэтеровской АО:

$$G_{nlm} = N_n(\alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4.84)$$

где $N_*(\alpha)$ — нормировочный множитель; α — варьируемый параметр.

Преимущество такой замены заключается в том, что произведение любых двух гауссовских функций с центрами на атомах a и b представляет собой новую гауссовскую функцию с центром в некоторой точке c . В связи с этим вычисление четырехцентрового интеграла по гауссовским функциям $(G_a G_b | G_c G_d)$ сводится к вычислению двухцентрового $(G_c | G_d)$ интеграла, который вычисляется значительно проще. Основным недостатком гауссовских функций в том, что они плохо отражают поведение хартри-фоковских АО. Для аппроксимации АО Хартри—Фока с достаточной точностью необходимо брать большее число гауссовских АО, чем слэтеровских.

Несмотря на уменьшение как числа интегралов, так и сложности их расчета, порядок алгебраических уравнений (4.62) резко возрастает при переходе к GTO (гауссовский тип орбиталей), что ведет к увеличению времени расчета. Для преодоления этих трудностей некоторые GTO группируют вместе (контрактируют или сжимают) и затем работают с одной функцией.

Контрактированная орбиталь χ_ν определяется через исходный базисный набор G_μ , называемый примитивным, с помощью очевидного соотношения

$$\chi_\nu = N_\nu \sum_\mu a_{\nu\mu} G_\mu, \quad (4.85)$$

где N_ν — нормировочный множитель.

Например, примитивный базис $(11s, 7p, 1d/6s, 1p)$, состоящий из одиннадцати s -функций, семи p -функций и одной d -функции для элементов второго периода и шести s -функций и одной p -функции для водородных атомов, можно контрактировать до базиса $(5s, 4p, 1d/3s, 1p)$. Последний включает пять сжатых гауссовских s -орбиталей, четыре p -орбитали и одну d -орбиталь для атомов второго периода и три s -GTO и одну p -GTO для атомов водорода. Примитивные (основные) базисные ряды принято заключать в круглые скобки, а сжатые — в квадратные. Два описанных выше базиса можно кратко представить с помощью следующей символики: $(11, 7, 1/6, 1)$ и $[5, 4, 1/3, 1]$.

Существует несколько стандартных способов сжатия базисов, причем наиболее распространенными следует считать схемы STO-NG и M-NPG. Первая схема — минимальный базис орбиталей, в котором N гауссовских функций использованы для аппроксимации одной слэтеровской. В большинстве случаев ограничивают $N=3$, так как при дальнейшем увеличении точность результатов расчета растет очень медленно.

Базис STO (слэтеровский тип орбиталей) типа DZ аппроксимируется расщепленными полиномами функций гауссовского типа M-NPG. Каждая внутренняя АО заменяется M орбиталями GTO, валентные $2s$ - и $2p$ -орбитали представляются двумя наборами — N и P функций с разными значениями экспонент. Например, базис 4-31G описывает каждую внутреннюю ($1s$) орбиталь четырьмя GTO, валентную $2s$ и $2p$ АО — тремя GTO с одной экспонентой и одной GTO с другой экспонентой. Важно отметить, что если в случае минимального базиса NG-типа при больших значениях N не достигается уровень точности минимального базиса STO, применение валентно-расщепленных базисов GTO M-NPG позволяет превзойти уровень слэтеровского DZ-базиса.

Для улучшения описания молекулярных орбиталей на больших расстояниях от ядра часто используют базисные ряды с включением поляризационных функций. Широко распространены базисы 6-31G* и 6-31G**. Одна звездочка означает добавление поляризационной d -GTO к каждой p -функции, а две звездочки — добавление, кроме того, p -GTO к $1s$ -орбиталям атомов водорода*.

4.4. ЭЛЕКТРОННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ

При хорошо выбранном базисе метод ССП МО ЛКАО Рутаана дает очень близкое приближение к методу Хартри—Фока, с помощью которого полная энергия атомов и молекул оценивается с точностью до 0,3%. Вследствие того, что полные энергии имеют весьма значительные величины, а задачи физики и химии требуют знания не столько полной энергии, сколько различий в энергиях сравниваемых систем, с этой ошибкой метода Хартри—Фока приходится считаться.

Так, энергия диссоциации молекулы H_2 на атомы, вычисленная как разность полной энергии молекулы и суммы энергий изолированных атомов ($2 \times 13,545$ эВ) и равная 2,65 эВ, значительно ниже экспериментального значения (4,75 эВ). Кроме того, расчет неправильно предсказывает энергию состояний, в которые диссоциирует молекула H_2 . Такая же картина наблюдается и для многих других гомоядерных молекул. В табл. 4.4 приведены рассчитанные и экспериментальные значения энергии диссоциации некоторых молекул первого периода.

*Использование базисов GTO рассмотренных типов широко распространено в современной практике расчетов, особенно органических молекул и их взаимодействий. Базисы GTO включены в весьма быстродействующие и эффективные программы GAUSSIAN-70, GAUSSIAN-76, GAUSSIAN-80, GAUSSIAN-85, разработанные группой Попла и представленные в фонд обмена программ QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange).

Таблица 4.4. Энергия диссоциации двухатомных молекул

Молекула	Энергия диссоциации, эВ	
	теоретическая	экспериментальная
H ₂	2,65	4,75
Li ₂	0,15	1,05
N ₂	1,19	9,90
F ₂	−0,30	1,68

Рассчитанная энергия диссоциации всегда меньше экспериментального значения, а молекула F₂, согласно предсказаниям метода Хартри—Фока, должна быть вообще нестабильна, что, конечно, противоречит эксперименту. Отмеченные недостатки метода Хартри—Фока связаны с тем, что истинный кулоновский

потенциал взаимодействия электронов $\sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$ заменяется усредненным потенциалом $\sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}}$.

Эта замена приводит к тому, что в приближении Хартри—Фока не учитывается скоррелированность движения электронов в атоме и молекуле в каждый момент времени (а не в среднем), вследствие которой электроны на отдельных орбиталях стремятся находиться как можно дальше друг от друга, т. е. существует кулоновская корреляция электронов. Разность между точной (нерелятивистской) энергией и энергией, полученной методом Хартри—Фока, называют энергией корреляции:

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{Х-Ф}}. \quad (4.86)$$

Точная нерелятивистская энергия молекулы получается при решении уравнения Шрёдингера с гамильтонианом, не включающим релятивистские члены (спин-орбитальное, спин-спиновое и другие взаимодействия). Значения корреляционной энергии для некоторых атомов и молекул приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5. Корреляционные энергии

Система	$E_{\text{корр}}$, эВ	Система	$E_{\text{корр}}$, эВ
H [−]	−1,08	CH ₄	−8,0378
He	−1,1461	NH ₃	−9,8255
Li	−1,2319	H ₂ O	−9,7840
LiH	−1,96	H ₂ CO	−16,2661
H ₂	−1,06	Бензол	−46,7957

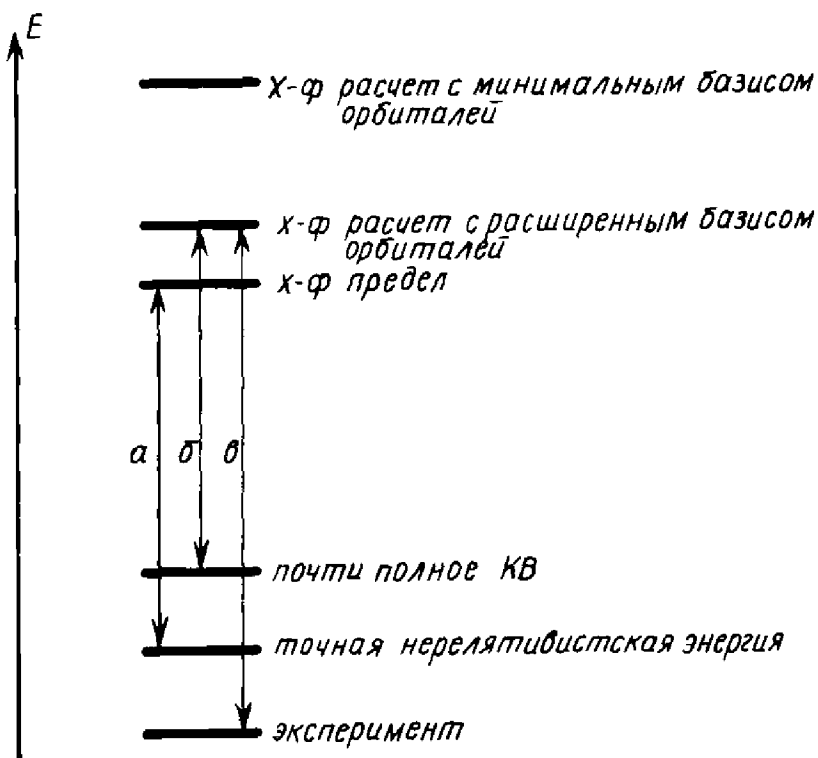


Рис. 4.6. Энергия электронной корреляции:

a — согласно определению; *b* — оценка в практических расчетах; *c* — экспериментальная корреляционная энергия

Определение (4.86) страдает тем недостатком, что точные решения уравнения Шрёдингера нельзя получить даже для трехатомной системы, поэтому в практических расчетах придерживаются несколько иной оценки, которая поясняется схемой на рис. 4.6.

Энергия электронной корреляции составляет небольшую долю полной энергии молекулярной системы (0,5% для молекулы H_2O).

Однако энергия связывания в молекулах — также малая часть полной энергии (для H_2O также 0,5% полной энергии молекулы). Кроме того, в общем случае энергия электронной корреляции — неаддитивная величина и зависит от геометрии системы. Наиболее употребительными в настоящее время способами учета энергии электронной корреляции являются метод конфигурационного взаимодействия (КВ) и метод теории возмущений Мёллера—Плессета (МП).

4.4.1. Метод конфигурационного взаимодействия

Полную волновую функцию в этом методе записывают в виде линейной комбинации слэтеровских определителей, отвечающих различным электронным конфигурациям:

$$\Psi = \sum_K^M A_K \Psi_K, \quad (4.87)$$

где M — число учитываемых конфигураций.

Электронные конфигурации Ψ_k (слэтеровские детерминанты) определяются как различные способы размещения электронов по всем орбиталям. Конфигурация Ψ_0 соответствует конфигурации основного состояния, а остальные — возбужденным состояниям. Не все из них являются истинными возбужденными состояниями [см. (4.137) и (4.138)], однако это несущественно для дальнейших расчетов. Конфигурации, возникающие при возбуждении одного электрона из основного состояния, называют *однократно возбужденными*. При возбуждении двух электронов возникают *двукратно возбужденные* конфигурации и т. д.

Коэффициенты A_k можно найти, воспользовавшись вариационным методом. При этом выражение для полной волновой функции (4.87) подставляют в формулу (3.34) и проводят минимизацию по коэффициентам A_k и $c_{i\mu}$ в разложении МО ЛКАО. В результате получают уравнения, из которых находят коэффициенты A_{ki} и полные энергии электронных конфигураций E_i :

$$|H_{kl} - E_l \delta_{kl}| = 0;$$

$$\sum_k A_{kl} (H_{kl} - E_l \delta_{kl}) = 0, \quad (4.88)$$

где $H_{kl} = \int \Psi_k H \Psi_l d\tau$; δ_{kl} — символ Кронекера; H — полный гамильтониан молекулы. Весь расчет с учетом КВ выполняется следующим образом: проводят самосогласованное решение уравнений Рутаана, затем полученные коэффициенты $c_{i\mu}$ и энергии ϵ_i используют для вычисления матричных элементов H_{kl} (матрицы КВ). После этого решают систему (4.88) и находят коэффициенты A_k и энергии E_l (см. разд. 4.5.3).

Приведем кривые потенциальной энергии молекул Li_2 и F_2 , рассчитанные методом Рутаана с учетом и без учета КВ (рис. 4.7).

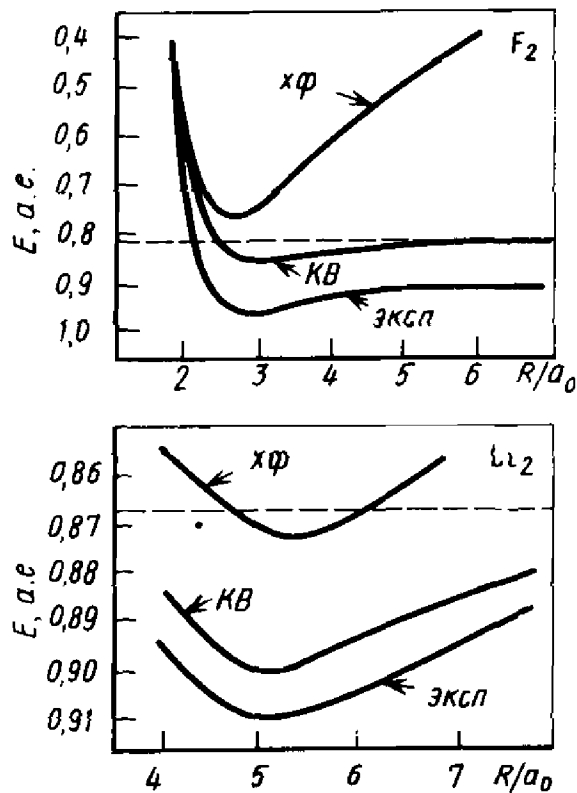


Рис. 4.7. Сравнение с экспериментом кривых полной энергии молекул Li_2 и F_2 , полученных в приближении Хартри—Фока (ХФ) и Хартри—Фока с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) в зависимости от межъядерного расстояния. Горизонтальная пунктирная линия показывает хартри-фоксовскую полную энергию свободных атомов

Введение конфигурационного взаимодействия приводит к значительному понижению энергии основного состояния. Энергии диссоциации молекул H_2 , Li_2 , F_2 приведены в табл. 4.6, из которой видно, что с учетом КВ энергия диссоциации увеличивается.

Таблица 4.6. Рассчитанные и экспериментальные значения энергии диссоциации двухатомных молекул

Соединение	Энергия диссоциации, эВ		
	X—Ф	X—Ф с КВ	экспериментальная
H_2	3,64	4,13	4,75
Li_2	0,17	0,46	1,05
F_2	-1,37	0,54	1,68

Учет КВ в методе Хартри—Фока для молекулы F_2 исправляет ошибку. Можно считать, что корреляционные эффекты вносят определяющий вклад в связь $F—F$ в молекуле F_2 .

4.4.2. Метод многоконфигурационного взаимодействия (МКВ)

При более строгом рассмотрении коэффициенты A_{kl} (4.87) сами должны зависеть от коэффициентов $c_{i\mu}$ в разложении МО ЛКАО. Поэтому нужно решать систему взаимозацепляемых уравнений Рунтаана

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} [F_{\mu\nu}(c_{i\mu}, A_{kl}) - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] = 0, \quad (4.89)$$

в которых матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят не только от коэффициентов $c_{i\mu}$, но и от A_{kl} , и систему

$$\sum_k A_{kl} [H_{kl}(c_{i\mu}) - E_l \delta_{kl}] = 0, \quad (4.90)$$

в которой матричные элементы H_{kl} зависят от $c_{i\mu}$.

Уравнения (4.89) и (4.90) должны решаться самосогласованно. Сначала задают начальные $c_{i\mu}^{(0)}$ и $A_{kl}^{(0)}$, вычисляют соответствующие $F_{\mu\nu}$ и H_{kl} и находят собственные значения ε_i (энергия i -й МО) и E_l (энергия l -й электронной конфигурации) из секулярных уравнений:

$$|F_{\mu\nu}(c_{i\mu}, A_{kl}) - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0; \quad (4.91)$$

$$|H_{kl}(c_{i\mu}) - E_l \delta_{kl}| = 0. \quad (4.92)$$

Затем определяют новые коэффициенты $c_{ij}^{(1)}$ и $A_{ij}^{(1)}$, и вся процедура повторяется до самосогласования по c_{ij} и A_{ij} или по соответствующим энергиям. Такие расчеты в связи со сложностью вычислений могут быть проведены только на мощных ЭВМ и для малых молекул. Поэтому обычно применяют более простой метод КВ. Для многоатомных молекул понижение энергии различных состояний при расчетах по КВ или МКВ на 2—3 эВ является обычным.

Расчеты с учетом КВ и даже МКВ широко распространены для учета энергии корреляции. Главная трудность КВ — слабая сходимость ряда (4.87), поэтому необходимо учитывать большое число конфигураций. Многие из них вносят малый вклад в энергию основного состояния ($\sim 10^{-3}$ эВ), но пренебречь ими нельзя, так как их число довольно значительно (иногда $10^3 - 10^4$). Поэтому полный вклад всех этих конфигураций может быть $\sim 2-3$ эВ. Так, конкретные расчеты по МКВ показали, что для получения правильной величины и знака дипольного момента СО необходимо учесть 5000 конфигураций в разложении (4.87). Разработаны различные схемы, ускоряющие сходимость ряда (4.87), из которых наиболее эффективно, но и трудоемко так называемое приближение связанных электронных пар (СЕРА).

4.4.3. Метод теории возмущений

Трудоемкость метода КВ привела к более широкому использованию методов теории возмущений для учета электронной корреляции. Эти методы проще поддаются алгоритмизации, их реализация не требует особенно больших затрат машинного времени, и, кроме того, они позволяют учесть влияние различных порядков теории возмущений на те или иные рассчитываемые свойства. Особное распространение получил метод теории возмущений Меллера—Плессета, вычислительная схема которого включена в программы типа GAUSSIAN и достаточно эффективна для практических расчетов.

Основная идея теории Меллера—Плессета заключается в представлении решения полной многоэлектронной задачи в виде возмущения хартри-фоковского решения. Полный гамильтониан H_λ (учитывающий энергию корреляции электронов) складывается из двух частей: хартри-фоковского гамильтониана F и его возмущения. Для оценки последнего применяется теория возмущений Рэлея—Шрёдингера (см. разд. 1.5):

$$H_\lambda = F + \lambda(H - F), \quad (4.93)$$

где H — правильный (с учетом корреляционной энергии) гамильтониан, а λ — параметр возмущения. Если $\lambda = 0$, то $H_\lambda = F$ и хартри-фоковская волновая функция является решением для H_λ . При $\lambda = 1$

$H_1 = H$. Искомая волновая функция и энергия разлагаются в ряд по степеням λ :

$$\Psi_1 = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots, \quad (4.94)$$

$$E_1 = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

В практических расчетах параметр λ принимается равным 1, а $\Psi^{(0)} = \Psi_0$, т. е. хартри-фоковской волновой функции основного состояния. Считают также, что

$$E^{(0)} = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad (4.95)$$

где ε_i — одноэлектронные уровни, определяемые по соотношению (3.46); n_i — числа заполнения электронами указанных уровней:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \Psi_0 H \Psi_0 d\tau. \quad (4.96)$$

Таким образом, в методе теории возмущений Меллера—Плессета энергия в первом порядке возмущений является хартри-фоковской энергией, вычисляемой согласно (4.60). Выражения для $\Psi^{(1)}$, $\Psi^{(2)}$, $E^{(2)}$, ... можно получить через характеристики хартри-фоковских орбиталей. Отметим, что они существенно усложняются с ростом порядка возмущения. Практически разложение доводят не выше чем до четвертого порядка.

Основной вклад в энергию корреляции ввиду действия теоремы Бриллюэна вносит член второго порядка $E^{(2)}$. Он описывает смешивание волновой функции $\Psi^{(0)}$ со слэтеровскими детерминантами, отличающимися от $\Psi^{(0)}$ заменой двух занятых МО двумя виртуальными (вакантными) МО. Второй порядок теории возмущений Меллера—Плессета обозначают обычно МП2. Сокращение МП2/6-31G* означает, что расчет произведен в базисе 6-31G*, а корреляция учтена в рамках теории возмущений второго порядка.

Третий порядок теории МП, так же как и второй, описывает только двойные замены МО. Только в четвертом порядке теории, который лишь в последнее время стал доступен для практических расчетов, появляются однократные, двойные, тройные и четверные замены занятых МО на вакантные.

4.5. РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА ПО МЕТОДУ МО ЛКАО

4.5.1. Основное состояние молекулы водорода

Проиллюстрируем применение метода Рутаана на примере молекулы H_2 . Для построения молекулярных орбиталей будем пользоваться минимальным базисом из $1s$ -АО атомов водорода:

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2;$$

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_a}; \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_b}, \quad (4.97)$$

где a и b — индексы атомов водорода; R_a и R_b — расстояния электронов до соответствующих ядер.

Уравнения Рутаана (4.62) для базиса (4.97) имеют вид

$$\begin{aligned} c_1(F_{11} - \varepsilon) + c_2(F_{12} - \varepsilon S_{12}) &= 0; \\ c_1(F_{21} - \varepsilon S_{21}) + c_2(F_{22} - \varepsilon) &= 0. \end{aligned} \quad (4.98)$$

Вследствие эрмитовости матриц $F_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$ и симметрии задачи выполняются равенства:

$$F_{12} = F_{21}; F_{11} = F_{22}; S_{12} = S_{21} = S. \quad (4.99)$$

Уравнения Рутаана, как было показано выше, решаются итеративным путем, но в рассматриваемом случае из-за простоты задачи и ее симметрии уже первая итерация ведет к самосогласованному решению. Уравнения (4.98) имеют нетривиальные решения только в том случае, если детерминант системы равен нулю:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon & F_{12} - \varepsilon S \\ F_{12} - \varepsilon S & F_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (4.100)$$

где ε — энергия МО молекулы водорода. Раскрывая детерминант (4.100), получим квадратное уравнение

$$(F_{11} - \varepsilon)^2 - (F_{12} - \varepsilon S)^2 = 0,$$

корнями которого являются значения

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S}, \quad (4.101)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S}. \quad (4.102)$$

Подставляя значения (4.101) в (4.98) вместо ε , получим уравнения для нахождения коэффициентов c_1 и c_2 в соответствующей МО:

$$c_1 \left(F_{11} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} \right) + c_2 \left(F_{12} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} S \right) = 0; \quad (4.103)$$

$$c_1 \left(F_{12} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} S \right) + c_2 \left(F_{11} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} \right) = 0.$$

Проведя простые преобразования, запишем систему уравнений в виде

$$c_1 (F_{11} S - F_{12}) + c_2 (-F_{12} + F_{11} S) = 0; \quad (4.104)$$

$$c_1 (S F_{12} - F_{11}) + c_2 (F_{11} - F_{12} S) = 0.$$

Отсюда

$$c_1 = c_2; \quad (4.105)$$

$$\varphi_1 = c_1 (\chi_1 + \chi_2). \quad (4.106)$$

Из условия нормировки МО φ_1

$$\int \varphi_1^2 d\tau = c_1^2 \left(\int \chi_1^2 d\tau + 2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau + \int \chi_2^2 d\tau \right) = 1$$

получим

$$c_1^2 (2 + 2S) = 1; \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}. \quad (4.107)$$

Второе решение получаем, подставляя в (4.98) вместо ε выражение (4.102). Это решение имеет вид

$$c_1 = -c_2. \quad (4.108)$$

Соответствующая орбиталь

$$\varphi_2 = c_1 (\chi_1 - \chi_2). \quad (4.109)$$

Условие нормировки φ_2 приводит к выражению

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}. \quad (4.110)$$

Окончательно молекулярные орбитали молекулы водорода запишутся в виде

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} (\chi_1 + \chi_2) = \varphi_S; \quad (4.111)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}} (\chi_1 - \chi_2) = \varphi_A. \quad (4.112)$$

где φ_S — молекулярная орбиталь, симметричная относительно перестановки ядер, а φ_A — антисимметричная МО.

Следует отметить, что в рассматриваемом простом случае явный вид МО φ_S и φ_A можно было легко получить прямо из требований симметрии молекулы. Выражения для энергии МО (4.101) и (4.102) удобно преобразовать к следующему виду:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_S = F_{11} + \frac{F_{12} - F_{11}S}{1 + S}; \quad (4.113)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_A = F_{11} - \frac{F_{12} - F_{11}S}{1 - S}. \quad (4.114)$$

Считая в первом приближении атомные орбитали ортогональными, получим

$$\varepsilon_S = F_{11} + F_{12}; \quad (4.115)$$

$$\varepsilon_A = F_{11} - F_{12}. \quad (4.116)$$

Из уравнений (4.113) и (4.114) видно, что атомные уровни энергии водорода, приближенно равные F_{11} при $R \rightarrow \infty$, расщепляются так, что один из новых уровней оказывается выше, а второй — ниже первоначального уровня. Величина расщепления определяется значениями F_{12} и интеграла перекрывания S , что иллюстрирует рис. 4.8. Величина матричного элемента F_{12} отрицательна, поэтому более низкой энергией обладает уровень ε_S . Благодаря знаменателю, равному $(1 \pm S)$, расщепление несимметрично относительно F_{11} , причем

$$\frac{F_{12} - F_{11}S}{1 - S} > \frac{F_{12} - F_{11}S}{1 + S}.$$

Молекулярную орбиталь φ_S называют *связывающей*, МО φ_A — *разрыхляющей* или *антисвязывающей*.

4.5.2. Волновая функция и энергия основного состояния H_2

Найдем матричные элементы F_{11} и F_{12} , которые потребуются для вычисления полной энергии молекулы. Согласно (4.68), получим

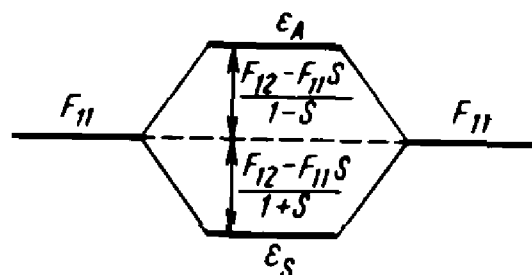


Рис. 4.8. Энергетическая диаграмма образования связывающей ε_S и разрыхляющей ε_A МО в молекуле водорода из АО атомов водорода

$$F_{11} = H_{11} + \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{\sigma=1}^2 P_{\lambda\sigma} [(11 | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (1\lambda | 1\sigma)]; \quad (4.117)$$

$$F_{12} = H_{12} + \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{\sigma=1}^2 P_{\lambda\sigma} [(12 | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (1\lambda | 2\sigma)]. \quad (4.118)$$

Должны выполняться следующие очевидные равенства:

$$\begin{aligned} (11 | 22) &= (22 | 11); \\ (11 | 12) &= (11 | 21) = (12 | 11) = (21 | 11); \\ (22 | 12) &= (22 | 21) = (21 | 22) = (12 | 22). \end{aligned} \quad (4.119)$$

Из условий симметрии задачи вытекают соотношения

$$(11 | 11) = (22 | 22), \quad (11 | 12) = (22 | 21). \quad (4.120)$$

Можно вычислить матрицу порядков связи по (4.67), используя значения коэффициентов c_1 и c_2 в занятой двумя электронами молекулярной орбитали φ_1 :

$$P_{11} = P_{22} = P_{12} \frac{1}{1+S}. \quad (4.121)$$

Учитывая (4.119) — (4.121), раскроем суммы в выражениях (4.117) и (4.118):

$$F_{11} = H_{11} + \frac{1}{1+S} \left[\frac{1}{2} (11 | 11) + (11 | 12) + (11 | 22) - \frac{1}{2} (12 | 12) \right]; \quad (4.122)$$

$$F_{12} = H_{12} + \frac{1}{1+S} \left[(12 | 11) + \frac{3}{2} (12 | 12) \right].$$

H_{11} и H_{12} находят из следующих формул:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \chi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \right) \chi_1 d\tau_1 + \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_a - r_1|} \right) \chi_1 d\tau_1 + \\ &+ \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_b - r_1|} \right) \chi_1 d\tau_1 = T_{11} + V_{11}^a + V_{11}^b; \end{aligned} \quad (4.123)$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \chi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \right) \chi_2 d\tau_1 + \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_a - r_1|} \right) \chi_2 d\tau_1 + \\ &+ \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_b - r_1|} \right) \chi_2 d\tau_1 = T_{12} + V_{12}^a + V_{12}^b, \end{aligned} \quad (4.124)$$

где T_{11} — одноцентровый интеграл кинетической энергии; V_{11}^a — одноцентровый интеграл притяжения к ядру; V_{11}^b — двухцентровый интеграл притяжения к ядру; T_{12} — двухцентровый интеграл кинетической энергии.

тической энергии; V_{12}^a и V_{12}^b — двухцентровые интегралы притяжения к ядру.

Подставляя в явном виде выражения для χ_1 и χ_2 из (4.97) и проводя необходимые вычисления, запишем в аналитической форме окончательный вид всех одноцентровых и двухцентровых интегралов:

$$\begin{aligned} T_{11} &= \frac{\hbar^2}{2m_e}; \\ T_{12} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[S_{12} - 2(1 + R_{ab}) e^{-R_{ab}} \right]; \\ V_{11}^a &= -e^2; \quad V_{11}^b = -\frac{e^2}{R_{ab}} + e^2 \left(1 + \frac{1}{R_{ab}} \right) e^{-2R_{ab}}; \\ V_{12}^a &= V_{12}^b = -e^2 (1 + R_{ab}) e^{-R_{ab}}; \\ S_{12} &= (1 + R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2) e^{-R_{ab}}; \end{aligned} \quad (4.125)$$

$$\begin{aligned} (11|11) &= \frac{5}{8} e^2; \\ (11|22) &= \frac{e^2}{R_{ab}} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8} R_{ab} + \frac{3}{4} R_{ab}^2 + \frac{1}{6} R_{ab}^3 \right) e^{-2R_{ab}} \right]; \\ (11|12) &= e^2 \left\{ R_{ab} + \frac{1}{8} + \frac{5}{16} R_{ab} - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16} R_{ab} \right) e^{-3R_{ab}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{6}{R_{ab}} [(0,57722 + \ln R_{ab}) S^2 + A^2 f(-4R_{ab}) - 2AS_{12}f(-2R_{ab})] \right\}, \end{aligned}$$

где в последнем выражении

$$A = \left(1 - R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2 \right) e^{-R_{ab}}; \quad f(a) = \int_a^\infty \frac{1}{x} e^{-x} dx. \quad (4.126)$$

Числовые значения этих величин в зависимости от межъядерного расстояния R_{ab} приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7. Значения интегралов для молекулы водорода как функции межъядерного расстояния

R_{ab} , в.м	S_{12}	T_{12}	$-V_{11}^b$	$-V_{12}^b$	(11 22)	(11 12)	(12 12)
0	1,0000	0,5000	1,0000	1,0000	0,6250	0,6250	0,6250
0,10	0,8584	0,3066	0,7293	0,7957	0,5545	0,5070	0,4366
0,15	0,7252	0,1952	0,5837	0,5576	0,4903	0,4054	0,2968
0,20	0,5864	0,1128	0,4725	0,4060	0,4260	0,3080	0,1841

R_{ab} , нм	S_{12}	T_{12}	$-V_{11}^*$	$-V_{12}^*$	$(11 22)$	$(11 12)$	$(12 12)$
0,25	0,4583	0,0581	0,3905	0,2873	0,3684	0,2256	0,1066
0,30	0,3485	0,0249	0,3300	0,1991	0,3198	0,1607	0,0585
0,35	0,2592	0,0063	0,2845	0,1359	0,2799	0,1121	0,0308
0,50	0,0965	-0,0078	0,1999	0,0404	0,1996	0,0349	0,0037
0,70	0,0222	-0,0038	0,1428	0,0073	0,1428	0,0065	0,0002

Задача 4.5. Получить выражения для T_{11} , V_{11}^* , S_{12} и $(11|11)$ в выражении (4.125).

Показать, что $S_{12} \rightarrow 0$ при $R_{ab} \rightarrow \infty$.

Электронную энергию молекулы H_2 в основном состоянии можно вычислить по формуле (3.35), которая в данном случае примет вид

$$E_0 = 2H_{11} + J_{11} = 2H_{11} + \frac{1}{(1+S)^2} \left[\frac{1}{2}(11|11) + \frac{1}{2}(11|22) + (12|12) + 2(11|12) \right]. \quad (4.127)$$

Полная энергия молекулы есть сумма электронной энергии E_0 и энергии ядерного отталкивания $V_{яя}$

$$E_{\text{п}} = E_0 + V_{яя}. \quad (4.128)$$

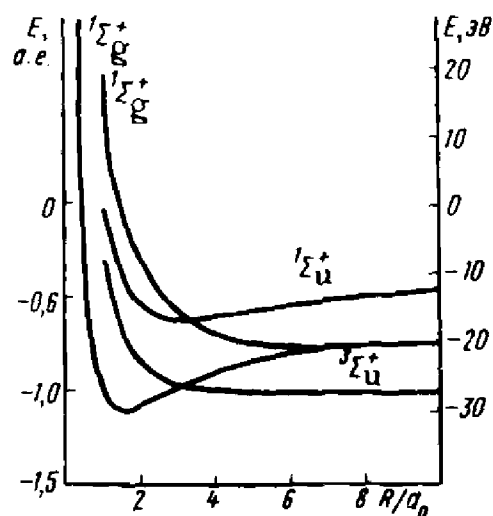


Рис. 4.9. Кривые полной энергии молекулы H_2 в зависимости от межъядерного расстояния R для основного ($1\Sigma_g^+$), триплетного ($3\Sigma_g^+$), синглетного ($1\Sigma_u^+$) и дважды возбужденного синглетного ($1\Sigma_u^+$) состояний

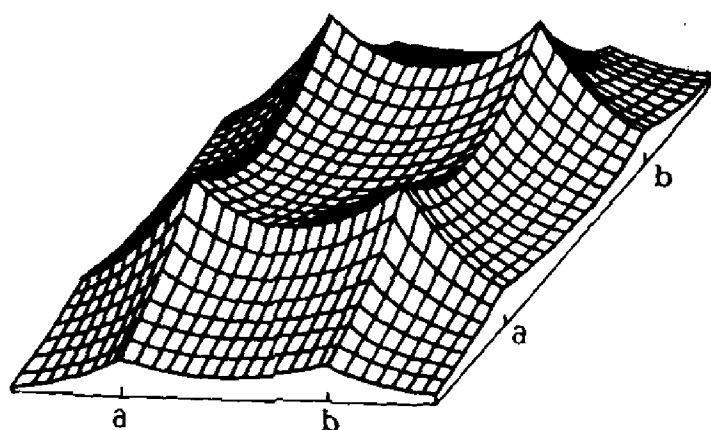


Рис. 4.10. Трехмерное представление электронной плотности в основном состоянии молекулы H_2

На рис. 4.9 представлена зависимость полной энергии основного состояния молекулы H_2 от межъядерного расстояния. Значение равновесного расстояния, полученное методом Рутаана, равно $R=0,084$ нм, а энергия связи равна 2,65 эВ (соответствующие экспериментальные величины 0,074 нм и 4,74 эВ).

Полная волновая функция основного состояния H_2 должна быть представлена в виде слэтеровского детерминанта, построенного из молекулярных орбиталей:

$${}^1\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2) \times \\ \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (4.129)$$

На рис. 4.10 представлен вид функции ${}^1\Psi_1$. Графически распределение электронной плотности для связывающей и разрыхляющей МО можно получить, построив графики функций

$$\varphi_S^2 = \frac{1}{2+2S} (\chi_1^2 + \chi_2^2 + 2\chi_1\chi_2); \quad (4.130)$$

$$\varphi_A^2 = \frac{1}{2-2S} (\chi_1^2 + \chi_2^2 - 2\chi_1\chi_2). \quad (4.131)$$

На середине межъядерного расстояния ($R_{ab}/2$) должно выполняться условие $\chi_1 = \chi_2$. Вследствие этого в точке $R_{ab}/2$ имеем

$$\varphi_S^2 = \frac{4}{2+2S} \chi_1^2(R_{ab}/2); \quad (4.132)$$

$$\varphi_A^2 = 0, \quad (4.133)$$

т. е. для разрыхляющей орбитали электронная плотность в середине связи равна нулю, а для связывающей МО она отлична от нуля.

На рис. 4.11 изображены функции φ_S^2 и φ_A^2 , совместно с которыми представлены функции $1/2\chi_1^2$ и $1/2\chi_2^2$. Это позволяет сравнить распределения МО φ_S и φ_A с полусуммой атомных плотностей $1/2(\chi_1^2 + \chi_2^2)$. Вместо распределения электронной плотности можно ис-

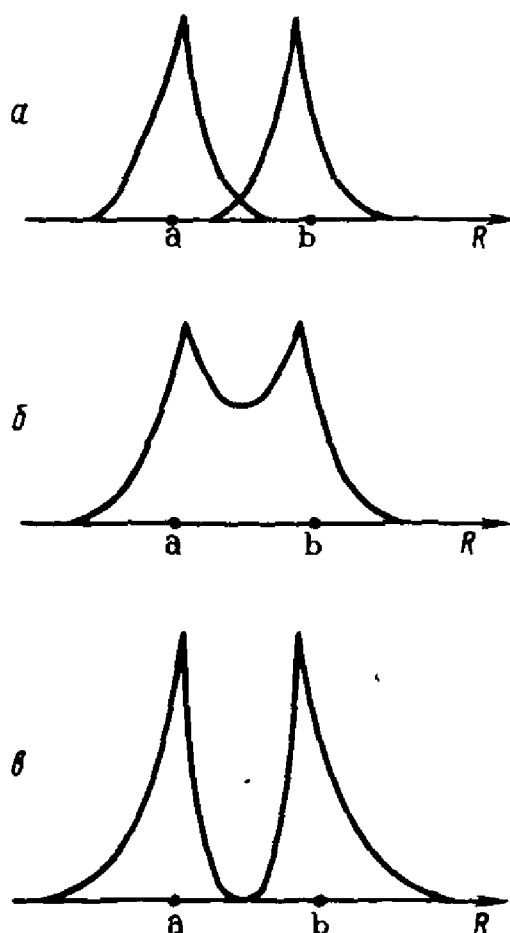


Рис. 4.11. Распределения электронной плотности для атомных (а), молекулярных связывающей (б) и разрыхляющей (в) орбиталей молекулы H_2

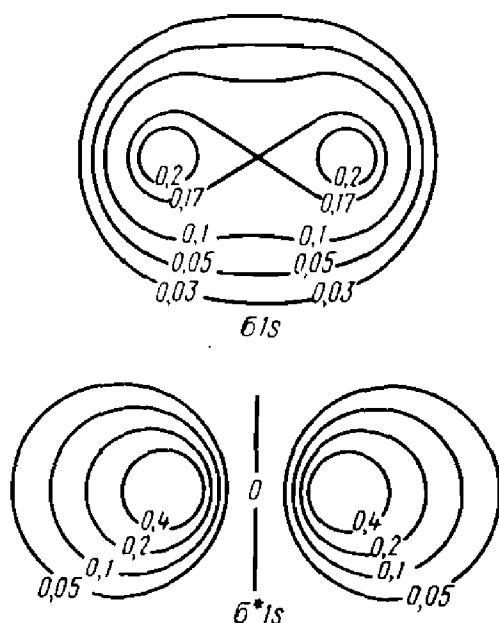


Рис. 4.12. Контурные диаграммы связывающей ($\sigma 1s$) φ_s и разрыхляющей ($\sigma^* 1s$) φ_A молекулярных орбиталей молекулы H_2

пользовать контурные диаграммы, которые изображают линии равных значений φ^2 . На рис. 4.12 представлены контурные диаграммы φ_A - и φ_S -состояний. Рис. 4.11 и 4.12 свидетельствуют о «накачке» электронной плотности орбитали φ_S в межъядерное пространство. В то же время орбиталь φ_A характеризуется пониженной электронной плотностью между ядрами.

Следует отметить, что кривая энергии основного состояния $^1\Psi_1$ при $R_{ab} \rightarrow \infty$ стремится не к энергии двух изолированных атомов водорода, а к более высокому значению энергии. Эта ошибка возникает из представления полной волновой функции в виде одного слэтеровского определителя $^1\Psi_1$, пространственную часть которого

в выражении (4.129) можно записать в виде произведения:

$$\begin{aligned} \varphi_1(1) \varphi_2(2) &= \frac{1}{2} [\chi_1(1) + \chi_2(1)] [\chi_1(2) + \chi_2(2)] = \\ &= \frac{1}{2} [\chi_1(1) \chi_1(2) + \chi_2(1) \chi_2(2) + \chi_1(1) \chi_2(2) + \chi_2(1) \chi_1(2)]. \end{aligned} \quad (4.134)$$

В этом выражении слагаемые $\chi_1(1) \chi_1(2)$ и $\chi_2(1) \chi_2(2)$ соответствуют ионным структурам, когда два электрона находятся либо у ядра **a**, либо у ядра **b** (сравните с соответствующей ситуацией в методе ВС): $H_a^- + H_b^+$ и $H_a^+ + H_b^-$. Следовательно, при $R_{ab} \rightarrow \infty$ вероятность диссоциации молекулы H_2 на два нейтральных атома водорода или их ионы в методе МО одинакова, что, очевидно, неверно даже из простых химических соображений. Полученный результат отражает известный недостаток однодетерминантной волновой функции метода МО — значительную переоценку вклада ионных структур.

Задача 4.6. Какой из методов, МО или ВС, является наиболее пригодным для изучения реакций диссоциации?

4.5.3. Волновые функции возбужденных состояний молекулы H_2

Волновые функции возбужденных состояний молекулы H_2 можно записать в виде слэтеровских детерминантов:

$${}^3\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]; \quad (4.135)$$

$${}^3\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)]; \quad (4.136)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}; \quad (4.137)$$

$$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \\ \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix}; \quad (4.138)$$

$${}^1\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_2(1)\alpha(1) & \varphi_2(2)\alpha(2) \\ \varphi_2(1)\beta(1) & \varphi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(1)\varphi_2(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (4.139)$$

Их получают из детерминанта основного состояния заменой в нем столбца или строки соответствующей виртуальной спин-орбиталью (4.58). Собственные функции оператора $\hat{H}$ Ψ_2 , Ψ_3 и Ψ_6 должны быть также собственными функциями операторов S^2 и S_z . Действительно, нетрудно показать, что

$$S_z {}^3\Psi_2 = S_z {}^1\Psi_6 = S_z \Psi_4 = S_z \Psi_5 = 0; \quad (4.140)$$

$$S_z {}^3\Psi_2 = \hbar {}^3\Psi_2; \quad S_z {}^3\Psi_3 = -\hbar {}^3\Psi_3. \quad (4.141)$$

Эти равенства легко проверить, пользуясь формулами (2.100). Например, докажем (4.141):

$$\begin{aligned} S_z \alpha(1)\alpha(2) &= (S_{z1} + S_{z2}) \alpha(1)\alpha(2) = \alpha(2) S_{z1} \alpha(1) + \alpha(1) S_{z2} \alpha(2) = \\ &= \alpha(2) \frac{1}{2} \hbar \alpha(1) + \alpha(1) \frac{1}{2} \hbar \alpha(2) = \hbar \alpha(1)\alpha(2). \end{aligned}$$

Аналогично доказывается, что ${}^1\Psi_1$, ${}^3\Psi_2$, ${}^3\Psi_3$ и ${}^1\Psi_6$ являются собственными функциями оператора S^2 :

$$S^2 {}^1\Psi_1 = S^2 {}^1\Psi_6 = 0; \quad (4.142)$$

$$S^2 {}^3\Psi_2 = 2\hbar^2 {}^3\Psi_2; \quad S^2 {}^3\Psi_3 = 2\hbar^2 {}^3\Psi_3.$$

Однако Ψ_4 и Ψ_5 не являются собственными функциями S^2 и, следовательно, не являются решениями уравнения Шрёдингера. Можно построить их линейные комбинации, которые, как нетрудно проверить, есть собственные функции S^2 и S_z :

$${}^3\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_4 - \Psi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \times \\ \times [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]; \quad (4.143)$$

$${}^1\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_4 + \Psi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_2(1)\varphi_1(2)] \times \\ \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (4.144)$$

Для этих функций выполняются соотношения

$$S^2 {}^3\Psi_4 = \hbar^2 {}^3\Psi_4; \quad S_z {}^3\Psi_4 = 0; \quad S^2 {}^1\Psi_5 = S_z {}^1\Psi_5 = 0, \quad (4.145)$$

которые показывают, что ${}^3\Psi_4$ — функция триплетного, а ${}^1\Psi_5$ — синглетного возбужденных состояний.

Задача 4.7. Доказать соотношения (4.142) и (4.145).

Состояния ${}^3\Psi_2$, ${}^3\Psi_3$ и ${}^3\Psi_4$ имеют одинаковую электронную энергию, так как из формул (4.135)—(4.139) видно, что все они имеют одинаковые пространственные части, а гамильтониан $\hat{H}$ не зависит от спиновых переменных:

$${}^3E = \int {}^3\Psi_2 \hat{H} {}^3\Psi_2 d\tau = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} + \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} + J_{12} - K_{12}, \quad (4.146)$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан молекулы водорода (4.21); J_{12} и K_{12} — кулоновский и обменный интегралы, которые легко вычислить, используя (3.9) и (3.36) и выражения для φ (4.111)—(4.112);

$$J_{12} = \frac{1}{1 - S^2} \left[\frac{1}{2}(11|11) + \frac{1}{2}(11|22) - (12|12) \right]; \quad (4.147)$$

$$K_{12} = \frac{1}{2(1 - S^2)} [(11|11) - (11|22)]. \quad (4.148)$$

Функции ${}^3\Psi_2$, ${}^3\Psi_3$ и ${}^3\Psi_4$ соответствуют возбужденному триплетному состоянию. Электронная энергия синглетных однократно возбужденного ${}^1\Psi_5$ и дважды возбужденного ${}^1\Psi_6$ состояний запишется соответственно в форме

$${}^1E_5 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S} + \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S} + J_{12} - K_{12}; \quad (4.149)$$

$${}^1E_6 = \frac{2(H_{11} - H_{12})}{1 - S} + J_{22}, \quad (4.150)$$

где

$$J_{22} = \frac{1}{(1 - S)^2} \left[\frac{1}{2} (11|11) + \frac{1}{2} (11|22) + (12|12) - 2(11|22) \right]. \quad (4.151)$$

На рис. 4.9 представлены кривые различных состояний молекулы H_2 . Энергия перехода из основного состояния в возбужденное ${}^1\Psi_5$

$${}^1E_0 - {}^1E_5 = 11,4 \text{ эВ}$$

достаточно хорошо согласуется с соответствующей экспериментальной величиной, равной 13,2 эВ.

Из рис. 4.9 видно, что молекула водорода H_2 при возбуждении может перейти только в состояние ${}^1\Psi_5 ({}^1\Sigma_g^+)$, так как только кривая энергии этого состояния имеет минимум. Остальные кривые возбужденных состояний не имеют минимумов; следовательно, молекула H_2 при переводе в эти состояния должна диссоциировать на два свободных атома водорода.

4.5.4. Конфигурационное взаимодействие

Рассмотрим, как учитывается КВ для молекулы H_2 . В разд. 4.5.2 были получены различные электронные конфигурации $\text{H}_2 (\Psi_1 - \Psi_6)$. Поэтому в (4.87) $M=6$. Согласно теореме Бриллюэна, матричные элементы H_{12} , H_{13} , H_{14} , H_{15} равны нулю. Кроме того, с учетом различий в спиновой симметрии все остальные недиагональные элементы равны нулю, кроме H_{16} . Секулярное уравнение (4.88) примет вид

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{16} \\ 0 & H_{22}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44}-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{55}-E & 0 \\ H_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0. \quad (4.152)$$

Четыре решения этого уравнения очевидны: $E_i = H_{ii}$ ($i=2, 3, 4, 5$). Два остальных решения можно определить из уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{16} \\ H_{16} & H_{66}-E \end{vmatrix} = 0; \quad (4.153)$$

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int {}^1\Psi_1 H {}^1\Psi_1 d\tau, \\ H_{66} &= \int {}^1\Psi_6 H {}^1\Psi_6 d\tau, \\ H_{16} &= \int {}^1\Psi_1 H {}^1\Psi_6 d\tau; \end{aligned} \quad (4.154)$$

$$\begin{aligned} E_6 &= \frac{H_{11} - H_{66}}{2} + \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{66})^2}{4} + H_{16}^2}, \\ E_1 &= \frac{H_{11} - H_{66}}{2} - \sqrt{\frac{(H_{11} - H_{66})^2}{4} + H_{16}^2}, \end{aligned} \quad (4.155)$$

где E_1 — энергия основного состояния молекулы H_2 с учетом КВ. Вычисляя H_{66} , H_{16} и H_{11} (не путать с матричными элементами $H_{\mu\nu}$ в матрице $F_{\mu\nu}$), получим понижение энергии диссоциации до $D_e = 3,23$ эВ. Кроме того, расчет правильно предсказывает атомные состояния, в которых диссоциирует молекула H_2 при $R \rightarrow \infty$ ($H \cdot + H \cdot$) (рис. 4.13, 4.14).

4.6. МО ГОМОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Как следует из рассмотренного подробного расчета молекулы водорода, основные характеристики молекулы определяются характером ее молекулярных орбиталей. Вычисление последних составля-

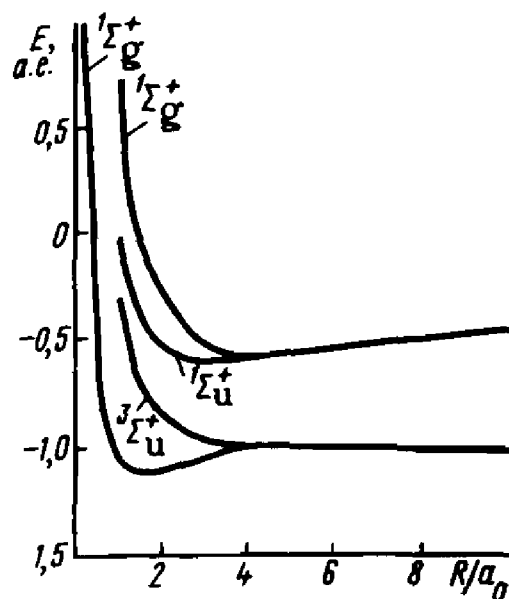


Рис. 4.13. Кривые полной энергии молекулы H_2 в различных состояниях, полученные с учетом конфигурационного взаимодействия

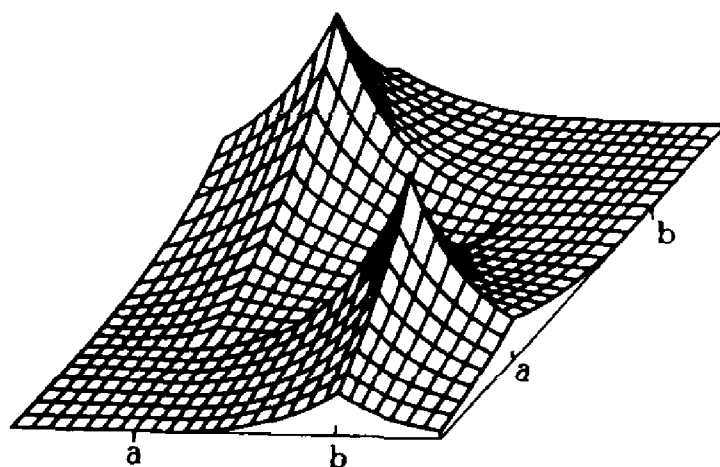


Рис. 4.14. Трехмерное представление электронной плотности в возбужденном триплетном ($^3\Sigma_u^+$) состоянии молекулы H_2

ет главную задачу любого квантово-механического расчета по методу МО.

Для гомоядерной двухатомной молекулы, составленной из элементов второго периода, ограничивая базис валентными $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбиталями, искомые МО в форме ЛКАО можно записать в виде

$$\begin{aligned} \varphi = & c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s_a + c_4 2s_b + c_5 2p_{xa} + c_6 2p_{xb} + \\ & + c_7 2p_{ya} + c_8 2p_{yb} + c_9 2p_{za} + c_{10} 2p_{zb}, \end{aligned} \quad (4.156)$$

где a и b — обозначения ядер.

Задача, таким образом, сводится к решению секулярного уравнения (4.70) десятого порядка и соответствующей системы 10 алгебраических уравнений (4.62). В результате будут получены 10 (по числу базисных АО) различных МО молекулы. Число заполненных МО определяется числом электронов в молекуле. Расчеты показывают, что в каждой МО гомоядерной двухатомной молекулы несколько (обычно два) коэффициентов c_{ij} велики, остальные или равны нулю, или практически неотличимы от него. Для того чтобы атомные орбитали входили в МО с большим вкладом, необходимо выполнение следующих условий: 1) энергии, соответствующие АО, должны быть сравнимы по величине; 2) АО должны иметь отличное от нуля перекрывание, т. е. они должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы.

Так, s -АО могут комбинировать с s -, p_x -функциями, но не с p_y -, p_z -АО. Действительно, перекрывание s - и p_x -функций отлично от нуля, в то время как s - и p_y -функции не перекрываются.

Задача 4.8. Найти разрешенные и запрещенные комбинации следующих АО: $s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{x^2}, d_{y^2-z^2}, d_{yz}, d_{xz}$.

Так, например, для основного состояния молекулы Li_2 в результате расчета по методу Рутаана в минимальном базисе АО слэтеровского типа (4.156) получаются следующие МО (в порядке возрастания энергии):

$$\varphi_1 = 0,7048(1s_a + 1s_b) + 0,0095(2s_a + 2s_b) + 0,0003(2p_{xa} + 2p_{xb});$$

$$\varphi_2 = 0,7054(1s_a - 1s_b) + 0,0209(2s_a - 2s_b) + 0,0032(2p_{xa} + 2p_{xb});$$

$$\varphi_3 = -0,1440(1s_a + 1s_b) + 0,5298(2s_a + 2s_b) + 0,1144(2p_{xa} + 2p_{xb}).$$

Легко заметить, что сходные атомные орбитали комбинируются и дают наибольший вклад в МО. Это позволяет, не проводя точного расчета, рассмотреть основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул первого периода: H_2 , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 и т. д. и их ионов.

Рассмотрим классификацию и обозначения МО гомоядерных молекул. При этом принимаются во внимание:

- 1) симметрия орбитали относительно оси молекулы;
- 2) симметрия относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы;
- 3) тип АО, в которые переходят МО при увеличении межъядерного расстояния;
- 4) симметрия МО относительно центра инверсии.

Молекулярные орбитали, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы, называют σ -орбиталями, антисимметричные относительно такого отражения орбитали называют π -орбиталями. Молекулярные орбитали двухатомных молекул характеризуются квантовым числом λ , аналогичным квантовому числу m_l в атоме, которое определяет величину проекции орбитального момента электрона на молекулярную ось. Для σ -орбиталей $\lambda=0$, для π -орбиталей $\lambda=1$. Аналогично, имеются орбитали с $\lambda=2, 3, \dots$, называемые соответственно $\delta, \varphi, \dots$. Молекулярные орбитали с $\lambda \neq 0$ являются дважды вырожденными, т. е. проекция момента на ось молекулы может быть равна $\pm \lambda \hbar$.

Все МО характеризуются индексами g (gerade — четный) и u (ungerade — нечетный). Эти обозначения зависят от того, инвариантна МО (g) или меняет знак (u) при инверсии относительно центра симметрии.

Для обозначения антисвязывающих или разрыхляющих орбиталей (к которым относятся орбитали, антисимметричные относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы) используют обы-

чно символы σ^* , π^* , δ^* и т. д. Четность и нечетность МО лежат в основе правил отбора разрешенных электронных переходов (см. (2.60)). Возможны переходы $u \leftrightarrow g$ и невозможны переходы $u \leftrightarrow u$ и $g \leftrightarrow g$.

Молекулярная орбиталь определяется также типом АО, из которых она построена и в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния. Например, запись $\sigma 1s$ означает, что данная МО σ -типа построена из $1s$ -АО и переходит в них при $R_{ab} \rightarrow \infty$ (разъединенные атомы).

Иногда полезно знать, в какую АО переходит данная МО при уменьшении межъядерного расстояния до нуля, т. е. при слиянии ядер. Такое состояние молекулы называют *состоянием объединенного атома*.

Диаграмму, показывающую, в какие состояния объединенного и разъединенных атомов переходит данная МО при изменении межъядерного расстояния, называют *корреляционной диаграммой* (реже используют термин «диаграммы соответствия»). Корреляционная диаграмма МО гомоядерной молекулы показана на рис. 4.15. Диаграмма построена на основании точных теоретических расчетов энергии МО гомоядерных молекул в зависимости от межъядерного расстояния R_{ab} . Эти расчеты совместно с данными молекулярной спектроскопии дают следующий порядок МО для молекул, построенных из атомов первого и второго периодов:

$$\begin{aligned} \sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_{zu} 2p = \pi_{yu} 2p < \sigma_g 2p < \pi_{zg}^* 2p = \\ &= \pi_{yg}^* 2p < \sigma_u^* 2p. \end{aligned} \quad (4.157)$$

Орбитали $\sigma_g 2p$ и вырожденные $\pi_{z(y)u} 2p$ имеют близкие энергии и могут меняться местами в зависимости от конкретной молекулы. Аналогично можно получить энергетическую последовательность МО, построенных из АО с большими квантовыми числами. Порядок расположения МО для этих молекул может быть отличным. При построении диаграммы необходимо учитывать *правило непересечения Вигнера—Неймана*, согласно которому уровни одинаковой симметрии, например σ , π , ..., g , u , ..., не пересекаются. Абсолютные значения энергий МО меняются в зависимости от молекулы, поэтому корреляционные диаграммы могут быть использованы только

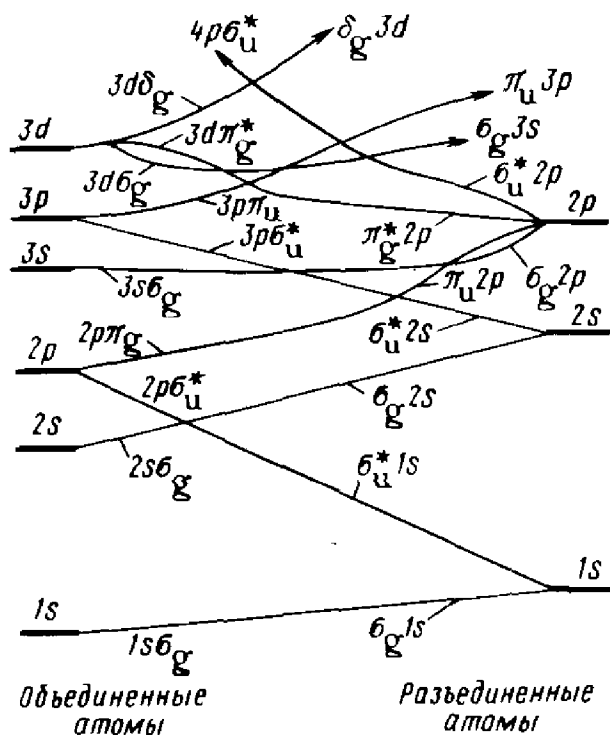


Рис. 4.15. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей гомоядерных двухатомных молекул

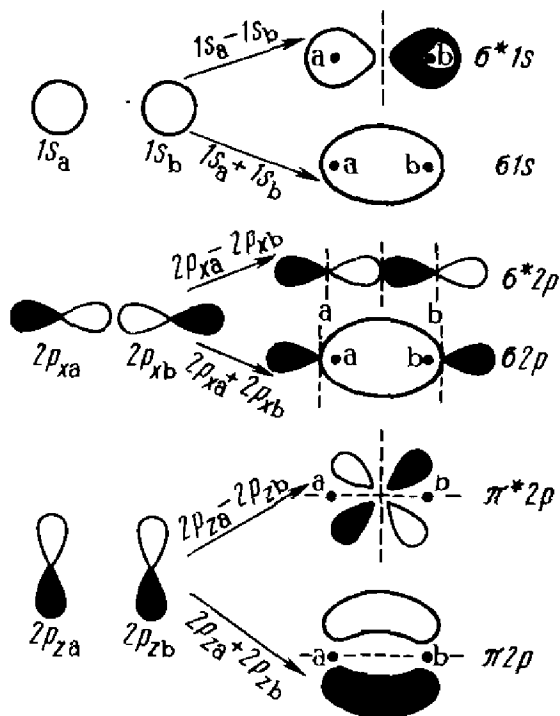


Рис. 4.16. Образование связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из АО. Пунктиром показаны узловые плоскости, зачернены отрицательные угловые части

в качественных целях. С помощью этих диаграмм можно судить об изменении орбитальной энергии при изменении межъядерного расстояния. Видно, что энергия связывающих орбиталей повышается с уменьшением межъядерного расстояния, в то время как энергия разрыхляющих орбиталей понижается. Кроме того, связывающие орбитали коррелируют с состоянием объединенного атома, имеющим то же квантовое число, что и данная МО. Разрыхляющие МО коррелируют с объединенным атомом, у которого квантовое число на одну или две единицы больше.

Рассмотрим конкретные случаи построения МО гомоядерных молекул. На рис. 4.16 представлен вид МО, построенных из $1s$ -, $2p_x$ - и $2p_z$ -АО. Отметим, что разрыхляющая МО имеет на одну узловую плоскость больше по сравнению с соот-

ветствующей связывающей МО.

Следует кратко остановиться и на классификации электронных термов гомоядерных двухатомных молекул. Одним из основных принципов классификации атомных термов была классификация по значениям полного орбитального момента. Очевидно, что в молекулах подобная классификация невозможна, так как поле ядер не обладает центральной симметрией и, следовательно, полный орбитальный момент может не сохраниться. Однако аксиальная симметрия поля ядер обуславливает сохранение проекции полного орбитального момента на ось молекулы, что позволяет классифицировать электронные термы по значениям этой проекции. Абсолютную величину проекции полного орбитального момента на ось молекулы принято обозначать буквой Λ ; числовыми значениями Λ ставят в соответствие большие греческие буквы. Так, $\Lambda=0, 1, 2$ отвечают соответственно Σ -, Π -, Δ -термам.

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином S всех электронов и связанной с ним мультиплетностью $2S+1$. Терм $^3\Sigma$ обозначает состояние с $\Lambda=0$, $S=1$. Все электронные термы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены. Для Σ -термов следует различать случаи Σ^+ и Σ^- , для первого волновая функция не меняется при отражении в любой плоскости, содержащей ось молекулы, для второго — меняет знак. Так же как и для МО.

вводится классификация по четности (g) и нечетности (u) волновых функций, например ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^1\Sigma_g^+$ и т. д.

4.6.1. Электронные конфигурации гомоядерных молекул

Для получения электронной конфигурации двухатомной молекулы необходимо разместить соответствующее число электронов на МО с учетом принципа Паули. Рассмотрим электронные конфигурации молекул элементов первого и второго периодов.

Молекула H_2 имеет два электрона на $\sigma^* 1s$ -МО, таким образом, конфигурация основного состояния этой молекулы $(\sigma 1s)^2$. Два электрона на связывающей МО образуют простую связь. Энергия диссоциации H_2 равна $D_e = 4,75$ эВ, равновесное расстояние $R_e = 0,074$ нм.

Молекула He_2 с конфигурацией $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2$ имеет два связывающих и два разрыхляющих электрона, которые в сумме не дают связи. Действительно, молекула He_2 неустойчива и не наблюдалась в основном состоянии. В то же время если один из электронов МО $\sigma^* 1s$ возбудить на связывающую орбиталь, например $\sigma 2s$, то в молекуле He_2 окажется три связывающих и один разрыхляющий электрон. Возбужденные состояния He_2 могут быть стабильны и спектроскопически наблюдались. Ион молекулы гелия He_2^+ устойчив, энергия диссоциации $D_e = 3$ эВ, равновесное расстояние $R_e = 0,108$ нм. Эти величины близки аналогичным характеристикам H_2 . Для стабильной молекулы H_2 электронная плотность возрастает в межъядерном пространстве (рис. 4.17 и 4.18). Для неустойчивой

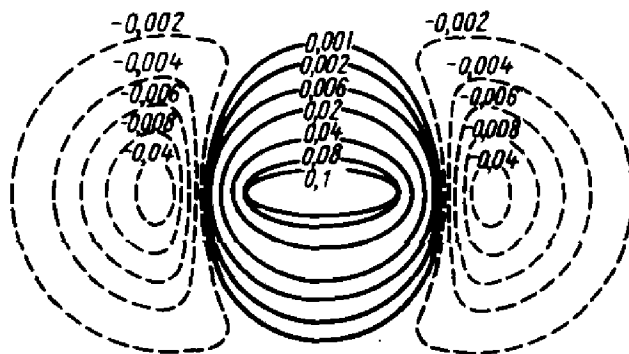


Рис. 4.17. Контурная карта разностной электронной плотности для молекулы H_2 , определяемая как разность электронных плотностей молекулы и свободных атомов

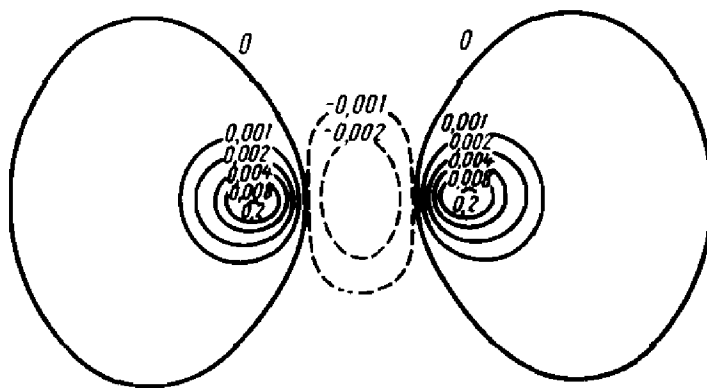


Рис. 4.18. Контурная карта разностной электронной плотности He_2

*Здесь и далее индексы g и u опущены, так как их использование наиболее важно при рассмотрении электронных переходов между термами.

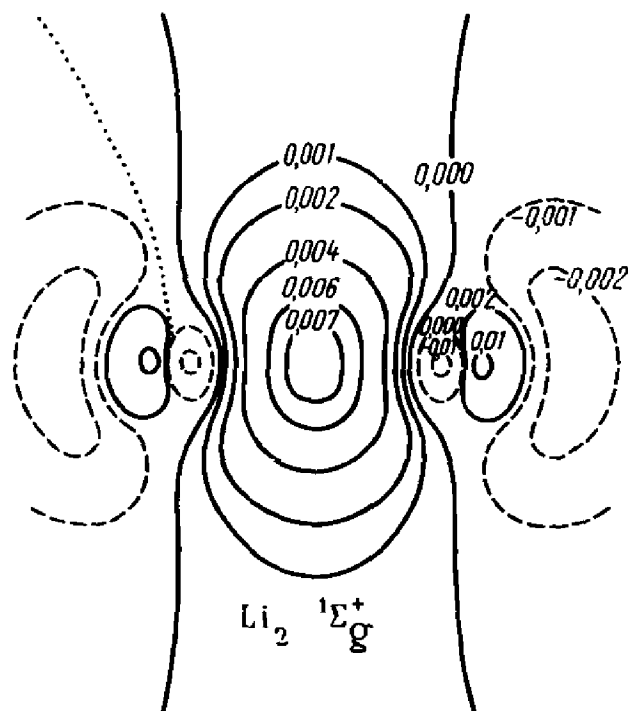


Рис. 4.19. Контурная карта разностной электронной плотности молекулы Li_2 в состоянии $1\Sigma_g^+$

поэтому энергия $\sigma 1s$ -МО близка к энергии $1s$ -АО. Электронная конфигурация Li_2 часто записывается в виде $KK (\sigma 2s)^2$; эта запись [KK обозначает $(\sigma^* 1s)^2$] подчеркивает, что при образовании молекулы общая энергия внутренних электронов меняется незначительно. Действительно, можно сказать, что сумма распределений связывающей и разрыхляющей МО практически совпадает с простым наложением атомных плотностей. На рис. 4.19 представлена карта разностной электронной плотности для молекулы Li_2 , основное отличие которой от аналогичной карты H_2 заключается в появлении узловых плоскостей.

Молекула Be_2 с электронной конфигурацией основного состояния $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2$ не имеет избытка связывающих электронов. Эта молекула экспериментально не обнаружена. Возбужденные состояния этой молекулы могут наблюдаться спектроскопически.

Молекула B_2 . Конфигурация основного состояния $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^2$ говорит о стабильности этой молекулы. π -Молекулярные орбитали являются вырожденными $\pi_x 2p = \pi_y 2p$, вследствие чего электроны должны расположиться так, чтобы мультиплетность состояния была максимальна (правило Хунда). В связи с этим конфигурация основного состояния будет $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_x 2p)^1 (\pi_y 2p)^1$, причем электроны на π_x - и π_y -МО имеют параллельные спины. Однако экспериментально обнаруженный парамагнетизм молекулы

молекулы He_2 межъядерное пространство характеризуется пониженной электронной плотностью.

Молекула Li_2 . Конфигурация основного состояния

$$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$$

имеет два избыточных связывающих электрона, что ведет к образованию ординарной связи. Молекула Li_2 стабильна, энергии

диссоциации $D_e = 1,09$ эВ, равновесное расстояние $R = 0,267$ нм. Связь в Li_2 удлинена по сравнению с H_2 (0,074 нм) из-за эффек-

та экранирования ядра внутренними электронами. При образовании молекулы Li_2 $1s$ -АО лития перекрываются незначительно,

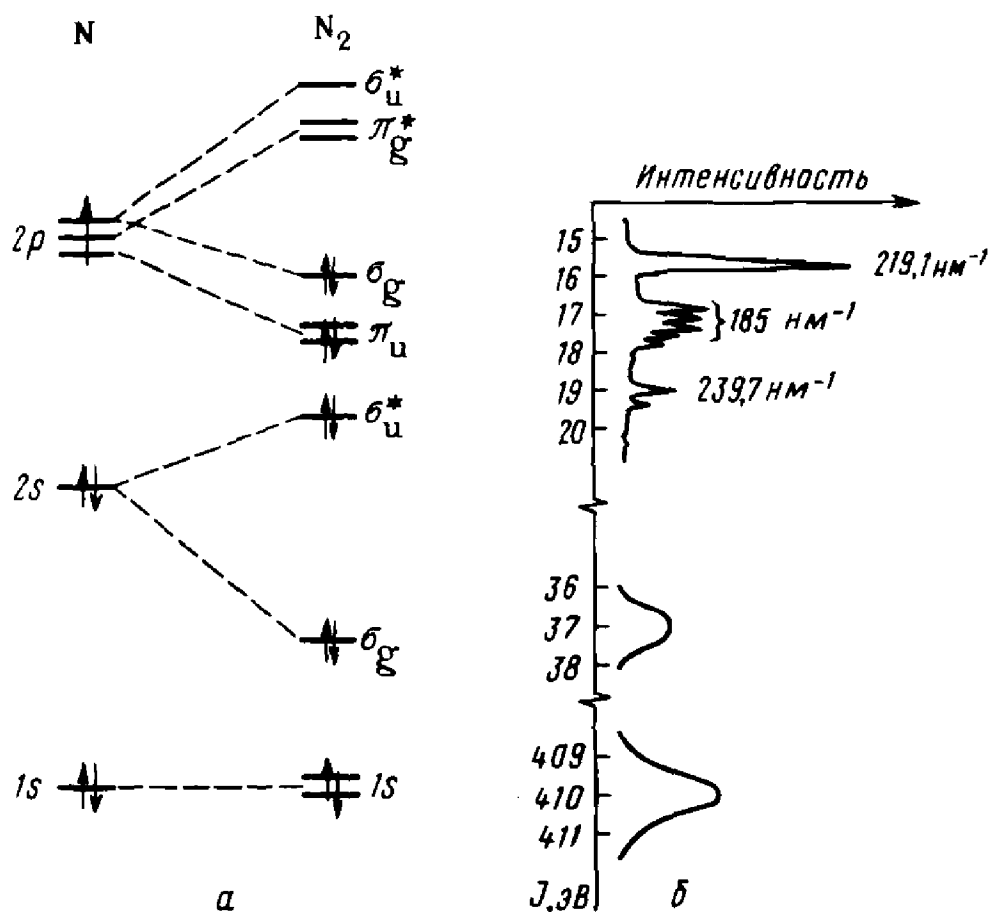


Рис. 4.20. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей (а) и фотоэлектронный спектр молекулы N₂ (б)

B₂ поставил под сомнение выводы качественного подхода. Проведенные по методу Хартри—Фока расчеты привели к выводу о том, что основным состоянием B₂ является терм ${}^3\Sigma_g^-$. Однако более точные вычисления показали, что минимум энергии достигается в состоянии ${}^5\Sigma_u^-$, возникающем из электронной конфигурации KK (σ 2s)² (σ* 2s)¹ (π 2p)² (σ 2p)¹.

Молекула C₂ имеет конфигурацию с четырьмя избыточными связывающими электронами KK (σ 2s)² (σ* 2s)² (π 2p)⁴, вследствие чего образуется двойная связь. Как отмечалось, энергии π 2p- и σ 2p-МО близки по величине. В связи с этим для C₂ возможна конфигурация KK (σ 2s)² (σ* 2s)² (π 2p)³ (σ 2p)¹. Для этой конфигурации возможно триплетное состояние. Эксперимент показывает, что молекула C₂ диамагнитна, что свидетельствует в пользу первой конфигурации π (2p)⁴.

Молекула N₂. Конфигурация KK (σ 2s)² (σ* 2s)² (π 2p)⁴ (σ 2p)² обладает шестью избыточными связывающими электронами, что согласуется с существованием тройной :N≡N:-связи. На рис. 4.20 представлены корреляционная диаграмма молекулярных уровней

молекулы азота и ее фотоэлектронный* спектр. Из этого рисунка видно, что качественные представления о молекулярных орбиталях молекулы достаточно хорошо согласуются с опытными данными.

Молекула O_2 . Конфигурация $KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^2$ является конфигурацией основного состояния молекулы O_2 . Спектроскопически обнаружено, что в молекулах O_2 и F_2 МО $\sigma 2p$ лежит ниже МО $\pi 2p$. Четыре связывающих электрона образуют двойную связь. Электроны на МО $\pi^* 2p$ имеют параллельные спины согласно правилу Хунда, в связи с чем у молекулы O_2 основное состояние является триплетным. Подобную электронную структуру имеет молекула S_2 . Триплетность основного состояния молекулы O_2 означает, что эта молекула обладает магнитным моментом, связанным со спином, т. е. молекулярный кислород представляет собой парамагнетик. Действительно, жидкий кислород притягивается к полюсам магнита точно так же, как притягиваются железные опилки. Жидкий кислород — одна из немногих жидкостей с таким удивительным свойством. В первые годы развития теории молекул наблюдалось своеобразное соперничество между методом молекулярных орбиталей и методом валентных схем. Метод МО очень просто объясняет парамагнетизм молекулы O_2 . Метод Гайтлера—Лондона не приводит к такому же предсказанию сколь-нибудь простым и ясным путем.

Молекулы F_2 и Ne_2 имеют электронные конфигурации соответственно

$$KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^4$$

$$\text{и } KK (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)^4 (\sigma^* 2p)^2.$$

В молекуле F_2 имеется ординарная связь, Ne_2 не обнаружен.

Можно ввести приближенное числовое определение кратности связи, введенное Г. Гердбергом, которое согласуется с химическими представлениями о характере связей в гомоядерных молекулах по формуле

*Методы фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии основаны на измерении энергетического спектра электронов, выбитых из вещества при бомбардировке его потоком фотонов или заряженных частиц. Энергии выбитых электронов $E_{\text{кин}}$ связаны с энергией соответствующих оболочек атомов или молекул в исследуемом веществе (без учета малых поправок на изменения колебательной и вращательной энергии при ионизации) соотношением $E_{\text{кин}} = h\nu - I_a$, где $h\nu$ — энергия бомбардирующих фотонов; I_a — адиабатический потенциал ионизации электрона в молекуле или атоме. Детектируя $E_{\text{кин}}$ и зная энергию квантов $h\nu$, определяют I_a .

$$P = \frac{n - n^*}{2}, \quad (4.158)$$

где P — кратность связи; n и n^* — число электронов на соответственно связывающих и разрыхляющих МО.

В табл. 4.8 приведены энергии диссоциации, равновесные расстояния и кратности связей гомоядерных молекул первого периода; здесь энергия диссоциации увеличивается, а равновесное расстояние уменьшается при увеличении порядка связи. Критерием того, связывающей или разрыхляющей является данная МО, может служить энергия диссоциации. Например, высшая занятая МО в N_2 является связывающей. Действительно, энергия диссоциации N_2 больше энергии диссоциации N_2^+ . Для O_2 высшая МО разрыхляющая, что также видно из сравнения энергии диссоциации O_2 и O_2^+ . Отметим, что полная энергия молекулы не может служить критерием связывающих или разрыхляющих свойств МО; как те, так и другие уменьшают полную энергию молекулы.

Таблица 4.8. Свойства основного состояния гомоядерных молекул

Молекула	Кратность связи	D_e , эВ	R_e , нм	Молекула	Кратность связи	D_e , эВ	R_e , нм
H_2^+	$1/2$	2,8	0,106	C_2	2	6,4	0,124
H_2	1	4,75	0,174	N_2^+	$2\frac{1}{2}$	8,9	0,112
He_2^+	$1/2$	3,0	0,108	N_2	3	9,9	0,110
He_2	0	—	—	O_2^+	$2\frac{1}{2}$	6,6	0,112
Li_2	1	1,1	0,267	O_2	2	5,2	0,121
Be_2	0	—	—	F_2	1	1,4	0,142
B_2	1	3,0	0,159	Ne_2	0	—	—

Задача 4.9. Какая из пары молекул имеет большую энергию диссоциации: а) Li_2 или Li_2^+ ; б) C_2 или C_2^+ ; в) O_2 или O_2^- ; г) N_2^+ или N_2^- ; д) F_2 или F_2^+ ?

Задача 4.10. Записать волновые функции основного состояния молекулы F_2 в методе МО и ВС.

4.7. МО ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Для двухатомных молекул, состоящих из различных атомов (гетероядерные молекулы), МО несимметричны. В связывающих МО коэффициенты при АО более электроотрицательного атома больше. Для антисвязывающих МО вклад более электроотрица-

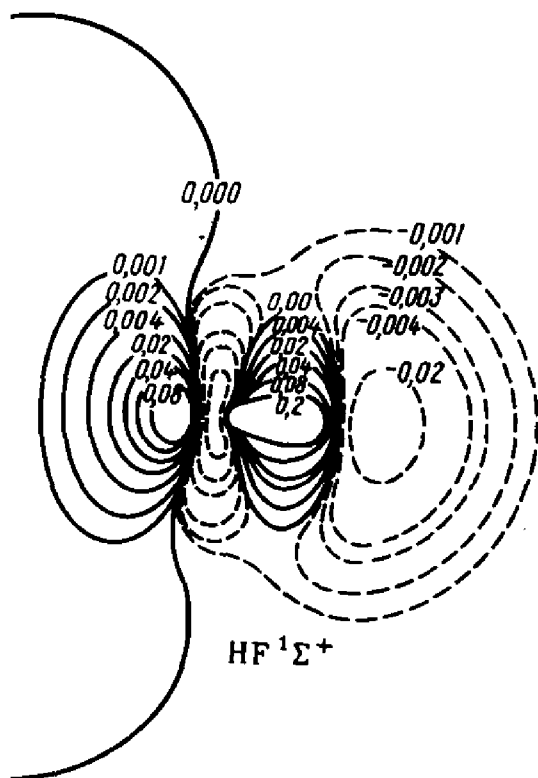


Рис. 4.21. Контурная карта разностной электронной плотности гетероядерной молекулы HF в состоянии $1\Sigma^+$

тельного атома меньше. При классификации МО обычно не указывают АО, из которых они образованы, а сохраняют только тип (σ , π , ...) МО и ее порядковый номер внутри данного типа. Например, расчет молекулы HF с минимальным слэтеровским базисом дает следующие МО в порядке возрастания энергии:

$$\begin{aligned} 1\sigma &= 0,997(1s_F) + 0,013(2s_F) + \\ &+ 0,002(2p\sigma_F) - 0,031(1s_H); \\ 2\sigma &= -0,240(1s_F) + 0,955(2s_F) + \\ &+ 0,110(2p\sigma_F) + 0,160(1s_H); \\ 3\sigma &= 0,076(1s_F) - 0,429(2s_F) + \\ &+ 0,717(2p\sigma_F) + 0,520(1s_H); \\ 1\pi &= (2p, \pi_F), (2p, \pi_F). \end{aligned}$$

Из карты электронной дифференциальной плотности молекулы HF, представленной на рис. 4.21, видно, что при объединении атомов H и F в молекулу

электронная плотность из периферийных областей переходит в область между ядрами, что объясняет устойчивость молекулы.

В гетероядерных молекулах отнесение орбитали к связывающему типу наиболее тесно определяется по соответствующей ей карте дифференциальной плотности, т. е. если на связи электронная плотность по сравнению с плотностью свободных атомов увеличивается, то орбиталь связывающая, при уменьшении плотности — орбиталь разрыхляющая. Корреляционная диаграмма для гетероядерной двухатомной молекулы строится аналогично корреляционной диаграмме гомоядерной молекулы на основании расчетов и спектральных данных.

В табл. 4.9 совместно с экспериментальными данными приведены вычисленные значения дипольного момента и некоторые другие характеристики гетероядерных молекул.

Наиболее точно теоретические расчеты воспроизводят экспериментальные данные по равновесным расстояниям. Для получения правильной геометрической структуры возможно использование метода Рутаана даже с минимальным базисом. В то же время глубина потенциальной ямы (энергия диссоциации), а также дипольный момент и некоторые другие физические характеристики весьма чувствительны к размерам базиса, а также к корреляционным поправкам. Иллюстрацией этого являются многочисленные расчеты дипольного момента молекулы CO.

Таблица 4.9. Сравнение рассчитанных и экспериментальных характеристик гетероядерных молекул

Молекула	R_e , а. е.		D_e , эВ		μ , D		Потенциал ионизации, эВ	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
LiF	2,941	2,955	4,08	5,95	6,30	6,28	13,02	—
LiH	3,034	3,015	1,49	2,52	5,89	5,88	7,02	6,50
HCl	2,409	2,410	3,48	4,62	—	—	11,84	12,74
HF	1,696	1,733	4,38	6,12	1,83	1,82	14,54	15,77
CO	2,08	2,132	7,84	11,23	-0,08	-0,11	14,98	14,01

Тип расчета	μ , D
Минимальный базис ...	-0,464
Расширенный базис ...	0,361
Метод Хартри—Фока, предел ...	0,280
Метод Хартри—Фока, +138 двукратно возбужденных конфигураций ...	0,173
Метод Хартри—Фока +138 двукратно возбужденных и 68 однократно возбужденных конфигураций ...	-0,08

(отрицательный знак соответствует направлению дипольного момента от кислорода к углероду).

Правильный знак дипольного момента удалось получить лишь с учетом 138 двукратно возбужденных и 68 однократно возбужденных конфигураций. Направление дипольного момента молекулы отвечает структуре $C^- - O^+$, что находится в противоречии с электроотрицательностью атомов, но согласуется со структурой $:C \equiv O^+$: с тройной связью.

4.8. ТЕОРЕМА ГЕЛЬМАНА—ФЕЙНМАНА

Гамильтониан любой системы, не зависящий явно от времени, всегда содержит какие-либо параметры. Например, в гамильтониан молекулы типа (4.1) как параметры входят межъядерные расстояния. В качестве параметров можно рассматривать заряды ядер Z_i , массу электрона m_e , постоянную Планка $\hbar$ и другие величины. От этих параметров будут зависеть собственные числа E_n и собственные волновые функции Ψ_n гамильтониана:

$$H(\lambda) \Psi_n(\lambda) = E_n(\lambda) \Psi_n(\lambda). \quad (4.159)$$

Существует соотношение, показывающее, как изменяется собственное число E_n при изменении параметра λ :

$$\frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} = \int \Psi_n^*(\lambda) \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \Psi_n(\lambda) d\tau. \quad (4.160)$$

Соотношение (4.160) впервые было выведено независимо друг от друга Г. Гельманом и Р. Фейнманом, его называют *теоремой Гельмана—Фейнмана**. Теорема доказывается достаточно просто. Из определения (1.34) имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} &= \int \frac{\partial \Psi_n^*(\lambda)}{\partial \lambda} H(\lambda) \Psi_n(\lambda) d\tau + \\ &+ \int \Psi_n^*(\lambda) \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \Psi_n(\lambda) d\tau + \int \Psi_n^*(\lambda) H(\lambda) \frac{\partial \Psi_n(\lambda)}{\partial \lambda} d\tau, \end{aligned} \quad (4.161)$$

где последнее слагаемое ввиду эрмитовости оператора H можно преобразовать:

$$\int \Psi_n^*(\lambda) H(\lambda) \frac{\partial \Psi_n(\lambda)}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \Psi_n(\lambda)}{\partial \lambda} H^*(\lambda) \Psi_n^*(\lambda) d\tau.$$

Поскольку $H_n \Psi_n = E_n \Psi_n$ и $H_n^* \Psi_n^* = E_n \Psi_n^*$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_n(\lambda)}{\partial \lambda} &= \int \Psi_n^*(\lambda) \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \Psi_n(\lambda) d\tau + E_n \left\{ \int \frac{\partial \Psi_n^*(\lambda)}{\partial \lambda} \Psi_n(\lambda) d\tau + \right. \\ &+ \left. \int \Psi_n^*(\lambda) \frac{\partial \Psi_n(\lambda)}{\partial \lambda} d\tau \right\} = \int \Psi_n^*(\lambda) \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \Psi_n(\lambda) d\tau + \\ &+ E_n \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \Psi_n^*(\lambda) \Psi_n(\lambda) d\tau. \end{aligned} \quad (4.162)$$

Последняя производная равна нулю в силу нормированности Ψ_n и теорема (4.160) доказана. Теорема Гельмана—Фейнмана позволяет связать квантово-механический и классический подходы при рассмотрении сил в молекулах. Для двухатомной системы из теоремы (4.160) можно получить еще две важные теоремы.

*Г. Гельман (1906—1943) — немецкий физик, автор известных работ в области квантовой химии. После захвата власти нацистами в Германии Г. Гельман переехал в Советский Союз, где в 1936 г. опубликовал монографию «Квантовая химия», в которой впервые была выведена теорема (4.16).

Р. Фейнман (род. в 1918 г.) — выдающийся американский физик. За фундаментальный вклад в квантовую теорию поля Р. Фейнман в 1965 г. был удостоен Нобелевской премии. Работа Р. Фейнмана «Силы в молекуле», в которой он независимо от Г. Гельмана доказал теорему (4.160), была его дипломной работой.

Задача 4.11. Найти средние значения $\bar{T}$ и $\bar{V}$ для водородоподобного атома в состоянии с главным квантовым числом n , используя теорему Гельмана—Фейнмана (в качестве параметров выбрать число протонов в ядре Z и массу электрона).

Задача 4.12. Колебательный потенциал в молекулах часто аппроксимируют потенциалом Морзе:

$$u(r) = A(e^{-2ar} - 2e^{-ar}).$$

Уровни энергии частицы, движущейся в таком потенциале, определяются формулой

$$E_n = -A \left[1 - \frac{a\hbar}{\sqrt{2m_e A}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2.$$

Найти средние значения кинетической и потенциальной энергии такой частицы.

4.8.1. Теорема вириала и природа химической связи

Рассматривая межатомное расстояние R как параметр, можно вывести соотношение

$$\frac{dH}{dR} = -\frac{1}{R} (2T + V). \quad (4.163)$$

Из теоремы Гельмана—Фейнмана следует, что

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \frac{dH}{dR} \right\rangle = -\frac{1}{R} (2\langle T \rangle + \langle V \rangle) \quad (4.164)$$

или

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle + R \frac{dE}{dR} = 0. \quad (4.165)$$

Формулу (4.165) называют *теоремой вириала* для двухатомной молекулы. Так как полная энергия системы E есть сумма средних значений кинетической $\langle T \rangle$ и потенциальной $\langle V \rangle$ энергий, можно переписать (4.165) в виде

$$\langle T \rangle + E + R \frac{dE}{dR} = 0. \quad (4.166)$$

В частности, для равновесных положений ядер можно из (4.165) и (4.166) получить соотношения

$$\langle V \rangle = 2E; \quad \langle T \rangle = -E; \quad (4.167)$$

$$\langle V \rangle = -2\langle T \rangle, \quad (4.168)$$

которые должны выполняться для точных решений любых квантово-механических систем, состоящих из заряженных частиц (для атома см. задачу 2.8).

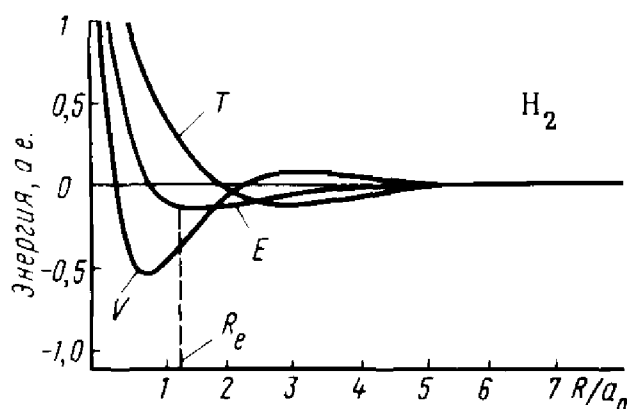


Рис. 4.22. Зависимость полной E , кинетической T и потенциальной V энергий от межъядерного расстояния R в молекуле H_2

Теорема вириала устанавливает определенные соотношения между полной, кинетической и потенциальной энергиями, которые должны выполняться в любых расчетах молекулярных систем.

Рассмотрим влияние требований теоремы вириала на образование химической связи в молекуле водорода H_2 .

Из представленного на рис. 4.22 вида зависимостей полной E , потенциальной V и кинетической T энергий от межъядерного

расстояния R в H_2 можно заметить, что химическая связь (понижение полной энергии молекулярной системы по сравнению с энергией свободных атомов) возникает уже на больших межъядерных расстояниях R , причем понижение полной энергии E на больших R полностью обусловлено понижением кинетической энергии T . При приближении к равновесному состоянию теорема вириала требует выполнения соотношения (4.167) или (4.168), поэтому при приближении к R_e потенциальная энергия резко понижается, а кинетическая повышается. Повышение кинетической энергии T при сближении ядер до равновесного расстояния обусловливается перетеканием электронной плотности из внешних областей на связь, что видно из разностных карт электронной плотности двухатомных молекул (см. рис. 4.17, 4.19 и 4.21). Повышение электронного заряда на связи, в свою очередь, приводит к понижению потенциальной энергии V .

Заметим, что все эти процессы происходят одновременно. Теорема вириала выступает здесь в роли регулятора, поддерживая все время необходимое равновесие между T и V , не допуская неограниченного увеличения или уменьшения одной из величин.

4.8.2. Электростатическая теорема

Р. Фейнман и Г. Гельман применили теорему (4.160) к изучению сил, действующих в молекуле, выбрав в качестве параметров ядерные координаты $\vec{R}_a(x_a, y_a, z_a)$.

Оператор кинетической энергии электронов не зависит явно от межъядерного расстояния R_{ab} , поэтому для молекулы теорему Гельмана—Фейнмана (4.160) можно записать в форме

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha} = Z_\alpha \int \rho(\vec{r}) \frac{(\vec{R}_\alpha - \vec{r})}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta (\neq \alpha)} Z_\alpha Z_\beta \frac{(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)}{R_{\alpha\beta}^3}, \quad (4.169)$$

где $\rho(\vec{r}) = \Psi^* \Psi$ — электронная плотность.

Производная $\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_\alpha}$ описывает силу, действующую на ядро в молекуле. Ее компонента по одной из осей координат равна

$$F_{x\alpha} = -Z_\alpha \int \rho(\vec{r}) \frac{(x_\alpha - x)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3} dV + \sum_{\beta (\neq \alpha)} Z_\alpha Z_\beta \frac{x_\alpha - x_\beta}{R_{\alpha\beta}^3}. \quad (4.170)$$

Из формул (4.169) и (4.170) следует, что силу, действующую на ядро α , можно рассматривать чисто электростатически как сумму электростатического взаимодействия ядра α с электронным облаком плотности $\rho(\vec{r})$ и с другими ядрами с зарядами Z_β [что отражено во втором члене уравнения (4.170)]. Поэтому теорему Гельмана—Фейнмана, записанную в форме (4.169), называют *электростатической теоремой*.

Электростатическая оценка силы, действующей на ядро, возможна только в приближении Борна—Оппенгеймера. Быстрое движение электронов в молекуле позволяет им «мгновенно» реагировать на любое изменение в ядерной конфигурации. В результате этого ядра как бы «чувствуют» не отдельные электроны, а только общее электронное облако, распределенное в пространстве с плотностью $\rho(\vec{r})$.

Необходимо отметить, что ошибка в силе, вычисленной по формуле (4.169), существенно зависит от точности вычисления электронной плотности.

Для двухатомной молекулы все пространство можно разделить на *связывающую область*, в которой электронная плотность создает силы, действующие на ядра по направлению друг к другу, и на *антисвязывающую область*, в которой силы, действующие на ядра, стремятся их раздвинуть. Граничная поверхность, разделяющая связывающую и антисвязывающую области, определяется условием

$$F_{xa} = F_{xb}. \quad (4.171)$$

Исходя из формулы (4.169), легко показать, что эта поверхность для гомоядерной двухатомной молекулы имеет вид двухплоскостного гиперболоида. Области связывания и антисвязывания на плоскости для некоторых молекул показаны на рис. 4.23 и 4.24, из которых видно, что связывающая область концентрируется в районе между ядрами. Заряд в этом районе стремится приблизить ядра друг к другу. Электронный заряд, находящийся вне ядер, стремится удалить ядра друг от друга, и, естественно, этот район является

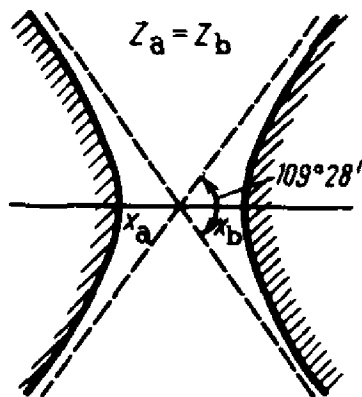


Рис. 4.23. Связывающая и антисвязывающая (заштрихованная) области двухатомной молекулы АВ

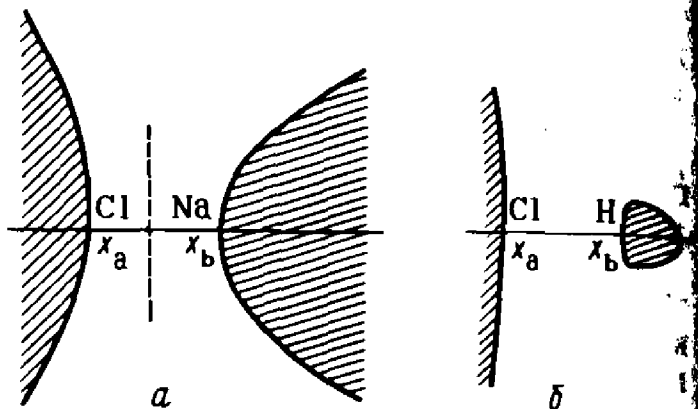


Рис. 4.24. Связывающая и антисвязывающая (заштрихованная) области молекул NaCl (а) и HCl (б)

антисвязывающим. Можно сравнить эти рисунки с контурными диаграммами дифференциальной электронной плотности, приведенными на рис. 4.21. При сближении атомов на равновесное расстояние часть электронной плотности из несвязывающих областей переходит в связывающую область. Электронный заряд распределяется в обеих областях так, чтобы силы, стремящиеся сблизить и растолкнуть ядра, были одинаковы.

Литература

Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. Гл. 4—6.

Козман У. Введение в квантовую химию. — М.: ИЛ, 1960. Гл. 10, 11.

Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Теория валентности. — М.: Мир, 1968.

Фудзивага С. Метод молекулярных орбиталей. — М.: Мир, 1983. Гл. 2, 7, 9.

Фларри Р. Квантовая химия. — М.: Мир, 1985. Гл. 9—11.

Dewar M. J. S., Kelemen J. — J. Chem. Education. 1971, 48, № 8, 494—501.

Подробное рассмотрение молекулы водорода в рамках теории МО ЛКАО и детальное рассмотрение роли кинетической энергии в образовании химической связи двухатомных молекул.

Feinberg M. J., Ruedenberg K. — J. Chem. Physics, 1971, 54 (4), 1495—1511; Wilson C. W. Jr., Goddard W. A. — Theor. Chim. Acta, 1972, 26(3), 195—230.

ГЛАВА 5

ПОВЕРХНОСТИ

ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ (ППЭ) МОЛЕКУЛ

5.1. ОБЩЕЕ ПОНЯТИЕ

Приближение Борна—Оппенгеймера (см. разд. 4.1), позволяющее разделить волновую функцию молекулы на ее электронную и ядерную части, лежит в основе фундаментального понятия о поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы. На этом понятии базируются все современные представления о свойствах отдель-

ных молекул или их совокупностей, которые зависят от геометрических характеристик системы. Таким образом, понятие о ППЭ является центральным в спектроскопии, кинетике, структурной теории. Поверхность потенциальной энергии можно определить как непрерывную функцию потенциальной энергии молекулярной системы (т. е. ее полной энергии за вычетом кинетической энергии ядер) от всех независимых геометрических координат этой системы $E(q)$

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6}). \quad (5.1)$$

В качестве координат q можно выбрать любой ряд геометрических параметров молекулы, независимых от ее абсолютного положения и ориентации в пространстве. Часто наиболее удобны внутренние координаты молекулы: длины связей или другие межъядерные расстояния, валентные, торсионные углы, но в принципе выбор координат определяется спецификой решаемой задачи. Общее число независимых внутренних геометрических координат молекулы равно $(3N-6)$, где N — число атомных ядер, равное для линейной молекулы $(3N-5)$.

Уже для трехатомной молекулы выражению (5.1) соответствует функция в четырехмерном пространстве, поэтому более точно называть эту функцию не поверхностью, а гиперповерхностью потенциальной энергии, однако для простоты обычно сохраняют термин ППЭ. Хотя ППЭ (5.1) является чисто теоретической конструкцией, многие ее параметры могут быть найдены (поставлены в соответствие) экспериментально при помощи спектральных и кинетических исследований, использовании метода молекулярных пучков, изучении термодинамических, объемных свойств вещества и др.

В простейшем случае двухатомной системы ($N=2$, молекула линейна, $3N-5=1$) единственной координатой, описывающей ППЭ, служит межатомное расстояние r . ППЭ в данном случае представляет собой просто одномерную кривую (рис. 5.1). При больших r состояние системы соответствует разделенным атомам (диссоциации двухатомной молекулы на атомы). На участке от

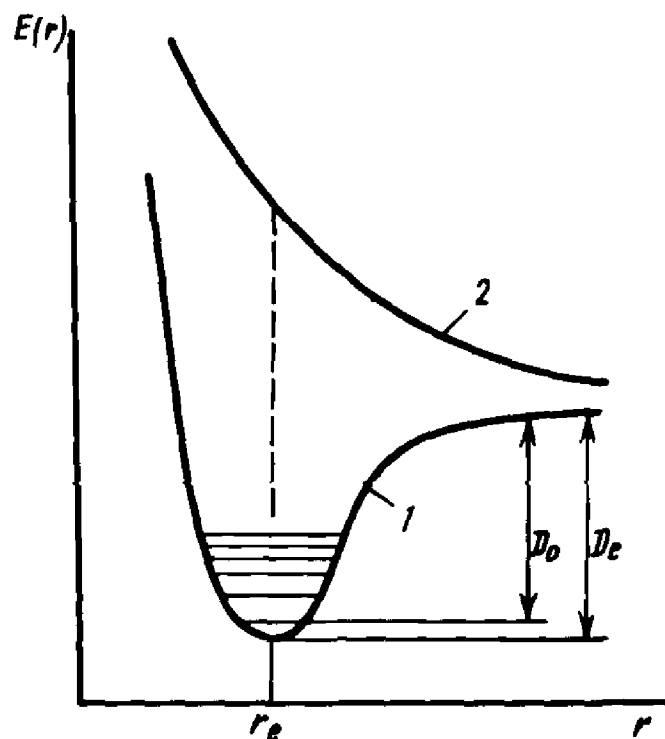


Рис. 5.1. Кривая потенциальной энергии основного состояния двухатомной молекулы (1); отталкивательная кривая взаимодействия двух атомов, не образующих молекулу (2):

r_e — равновесная длина связи, $D_0 - D_e$ — энергия нулевого колебания

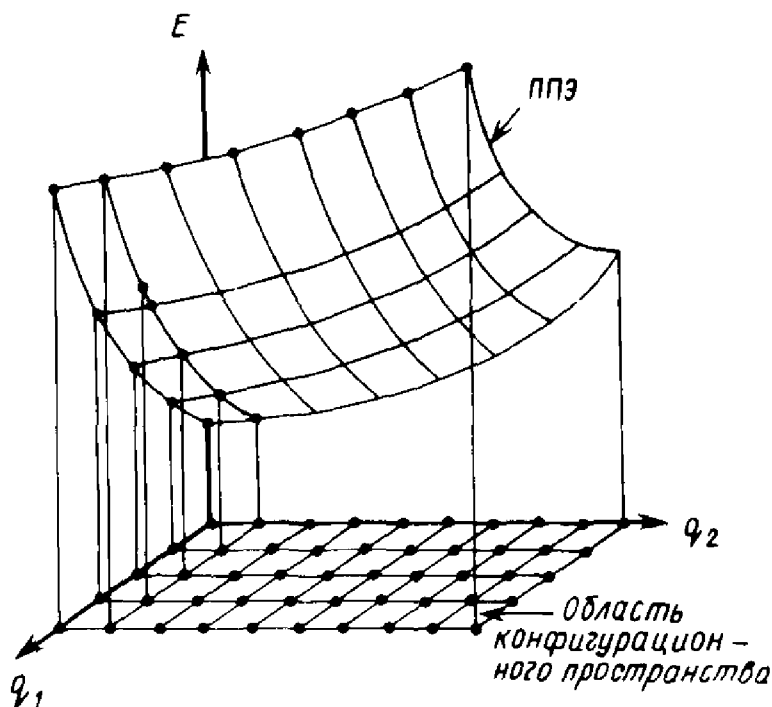


Рис. 5.2. Схематический вид двумерного сечения ППЭ в координатах q_1 и q_2 при постоянной третьей координате $q_3 = q_3^{(0)}$

$r = \infty$ до $r = r_e$ энергетическая кривая имеет так называемый аттрактивный характер, т. е. описывает взаимное притяжение атомов. Точке r_e соответствует минимум энергии на потенциальной кривой, и эта точка отвечает устойчивой геометрической конфигурации молекулы. На участке от $r = r_e$ до $r = 0$ кривая имеет отталкивательный характер. Точка $r = 0$ отвечает состоянию объединенного атома, когда ядра атомов, составляющих молекулу, сливаются в одно ядро. Разность значений энергии при $r = r_e$ и $r = \infty$ дает энергию диссоциации (разрыва) связи (D_e). Истинная энергия диссоциации двухатомной молекулы D_0 меньше D_e на величину энергии нулевого колебания (см. разд. 5.5.1). Функция потенциальной энергии двухатомной молекулы (рис. 5.1) отвечает эмпирическому уравнению Морзе

$$E(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2, \quad (5.2)$$

где a — параметр.

Не все потенциальные кривые двухатомных систем имеют притягивающий характер (см. рис. 5.1, кривая 1). Некоторые атомы или ионы во всей области изменения r отталкиваются друг от друга, и в этом случае потенциальная кривая на всем участке изменения r имеет отталкивательный характер (рис. 5.1, кривая 2). Такой же тип энергетической кривой может реализоваться и для устойчивой молекулы при переходе в одно из ее высших электронных состояний

(см. разд. 5.4). ППЭ трехатомной системы $E = E(q_1, q_2, q_3)$ уже нельзя представить графически, ее расчет и представление ведутся обычно методом сечений. Для ряда фиксированных значений координаты q_3 (рис. 5.2) в плоскости двух других переменных в виде сетки с заданным шагом вычисляют соответствующие значения потенциальной энергии. Такие вычисления проводят для всех точек сетки разбиения конфигурационного пространства изменения переменных q . Если область варьирования каждой координаты q_i ограничить всего 10 точками, то для трех переменных q_1, q_2, q_3 нужно вычислить значения потенциальной энергии системы в 10^3 точках. В общем случае для $3N - 6$ независимых геометрических параметров число точек конфигурационного пространства, в которых необходимо провести вычисление потенциальной энергии, возрастает до 10^{3N-6} . Даже для сравнительно малых систем, таких, например, как содержащие всего 9 ядер (молекула фурана или система $C_2H_5I + Br^-$), это число достигает астрономической величины 10^{21} . Предположим, что имеется сверхмощная ЭВМ, производящая вычисление энергии в одной точке $E(q_1, q_2, \dots, q_{21})$ со скоростью 10^{-1} с, даже и в этом (пока нереалистичном) случае полный расчет для достаточно ограниченной сетки координат q займет 10^{20} с, или $\sim 10^{12}$ лет, что больше времени существования Земли.

5.2. ПУТИ И ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Приведенный пример показывает, насколько велики расчетные трудности, возникающие при вычислениях поверхностей потенциальной энергии. Однако для большинства практических целей нет необходимости знать функцию (5.1) в полном объеме. Достаточно располагать сведениями лишь об определенных участках ППЭ, прежде всего соответствующих минимумам и седловым точкам. Поиск этих областей связан с нахождением так называемых критических или стационарных точек ППЭ.

К стационарным точкам любой функции $f(q)$ относятся такие точки конфигурационного пространства, в которых значения всех первых производных функции по каждому независимому переменному q_i обращаются в нуль. В стационарных точках ППЭ

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} = 0. \quad (5.3)$$

Соотношения (5.3) означают, что внутренние силы, действующие на данную систему в некоторых областях пространства, полностью

скомпенсированы и равны нулю. При этом условии система находится в устойчивом по отношению к смещениям из найденного положения состоянии, т. е. в минимуме ППЭ, если все значения кривизны в точке экстремума функции (5.1) положительны. Чтобы убедиться в этом, надо исследовать матрицу вторых производных потенциальной энергии (гессиан):

$$f_{ij} = \left| \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right|. \quad (5.4)$$

Всегда возможно эквивалентное преобразование этой матрицы к такому виду, в котором она будет диагональна. Условием минимума функции (5.1) будут положительные значения всех диагональных элементов f_{ii} (силовых констант) таких матриц. Только области

минимумов ППЭ соответствуют устойчивым молекулярным структурам. Самый глубокий (глобальный) минимум характеризует термодинамически наиболее устойчивую форму. Остальным локальным минимумам ППЭ соответствуют энергетически более богатые изомеры или другие образования. Все другие точки ППЭ, не принадлежащие к ее глобальному или локальным минимумам, соответствуют неустойчивым геометрическим конфигурациям молекулярной системы. В отсутствие внешних сил молекулярная система релаксирует из такой точки, т. е. самопроизвольно подстраивается к геометрической конфигурации ближайшего минимума ППЭ. В рамках представления о ППЭ такая релаксация означает движение изображающей точки, подобное скатыванию тяжелого шарика или капли воды со склона некой реальной поверхности в находящуюся на ней яму. Все точки ППЭ, из которых исследуемая молекулярная система «скатывается» в данный минимум, формируют область (бассейн) данного минимума. Таким образом, вся ППЭ делится на области отдельных минимумов.

В терминах ППЭ химическая реакция означает переход молекулярной системы из одного минимума в другой. Путь минимальной энергии для такого перехода есть движение по дну долины ППЭ, связывающей два ее минимума через точку перевала, называемую *седловой точкой*. Диагонализированная матрица силовых постоянных (5.4) имеет в этой точке одно-единственное отрицательное значение (отрицательную кривизну). Изображающая точка скатывается вдоль направления отрицательной кривизны в один или другой минимум по пути минимальной энергии реакции (ПМЭР). Геометрическую конфигурацию молекулярной системы, соответствующую седловой точке на П*МЭР, называют *переходным состоянием*. Энергия переходного состояния относительно исходного минимума ППЭ определяет энергию активации и, следовательно, скорость химической реакции.

Области ППЭ, где в силовых постоянных системы содержится два (или более) отрицательных значения, не имеют химического

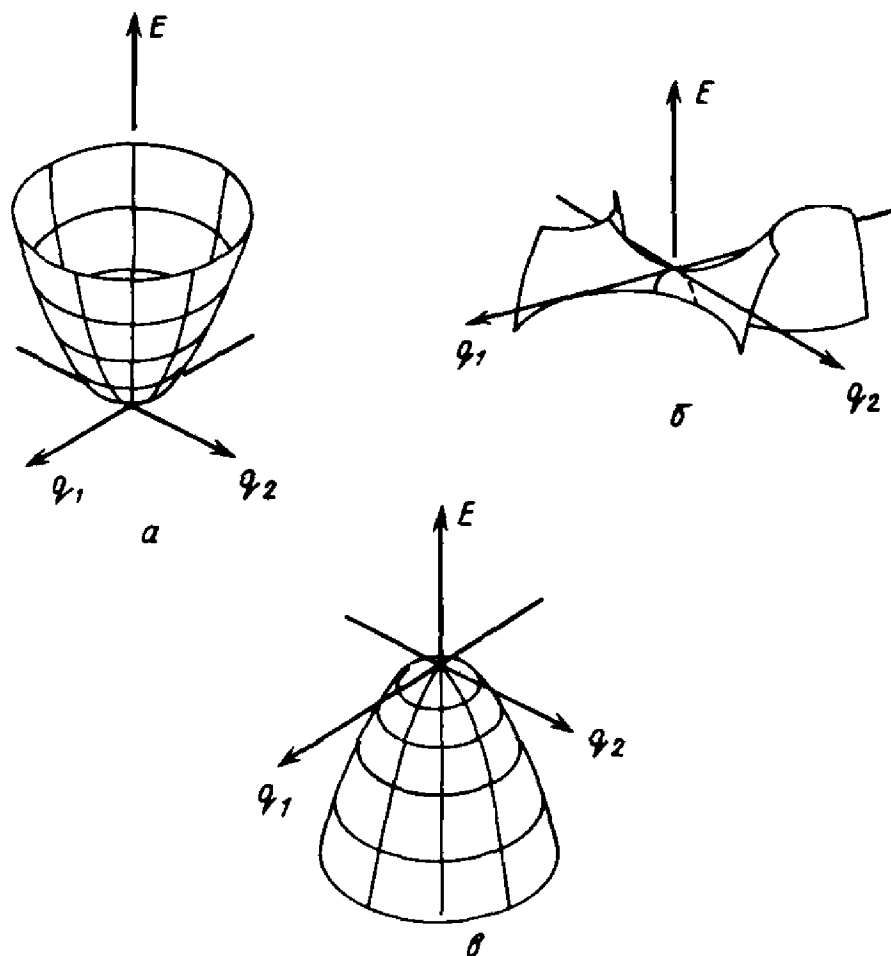
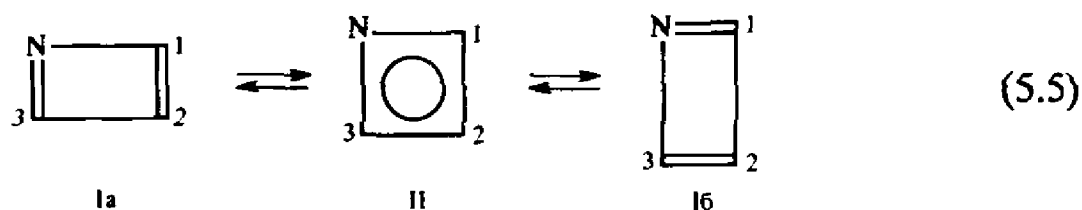


Рис. 5.3. Строение ППЭ в двумерном случае $E(q_1, q_2)$ в областях минимума (а), седловой точки (б) и максимума (в)

значения, и система избегает попадания в эти области ППЭ. Рис. 5.3 иллюстрирует данные выше определения для простейшей ППЭ, описываемой только двумя координатами: q_1 и q_2 .

Чтобы получить визуальное представление о строении многомерной ППЭ, прибегают к анализу ее различных сечений (карт) по двум независимым внутренним параметрам. В качестве таковых выбирают параметры, изменение которых наиболее существенно влияет на энергетику молекулярной системы. Набирая различные комбинации таких сечений, можно получить достаточно полную информацию о строении ППЭ. В качестве примера рассмотрим ППЭ пока экспериментально не известной молекулы азациклобутана I, отражающую предсказываемую для этого соединения вырожденную изомеризацию (топомеризацию):



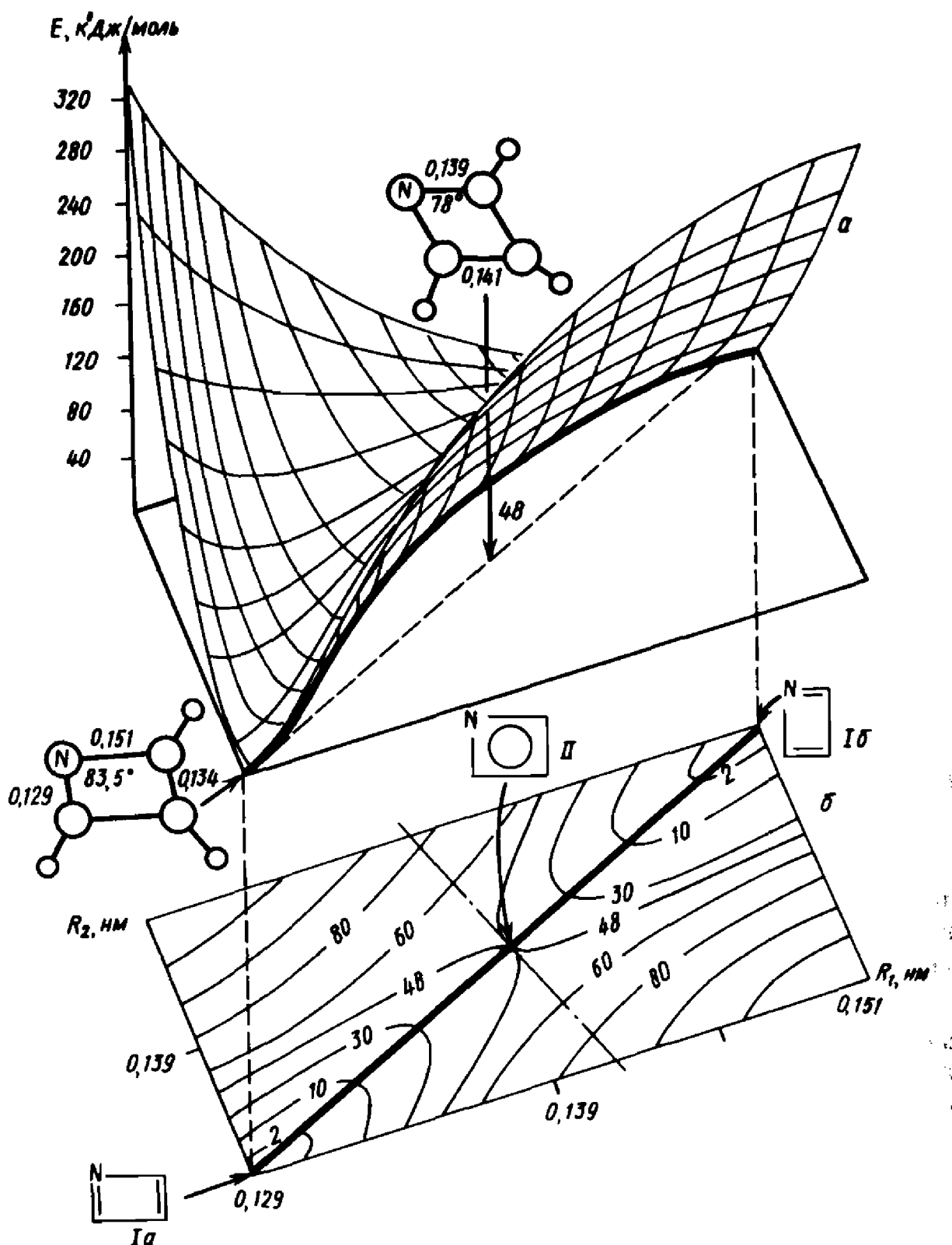


Рис. 5.4. Поверхность потенциальной энергии молекулы азациклобутадиена (а) и ее двумерная контурная карта (б) в координатах R_1 (длина NC₁-связи) и R_2 (длина NC₃-связи), полученная при помощи полуэмпирического расчета:

жирной линией обозначен путь реакции изомеризации $Ia \leftrightarrow Ib$; штрихпунктирной линией показана сепаратрисса, разделяющая области двух минимумов; точка на ППЭ (а) и на карте (б) соответствует структуре (II) переходного состояния; числа в разрывах линий на карте (б) — относительные энергии уровней в кДж/моль

На рис. 5.4 даны сечения этой ППЭ в координатах R_1 (длина связи C_1-N) и R_2 (длина связи C_3-N) и соответствующая ему потенциальная карта. Такая карта строится аналогично географической карте: на плоскости вычерчиваются изоэнергетические (или эквипотенциальные) линии, т. е. линии, соединяющие точки различных геометрических конфигураций молекулярной системы, имеющие одинаковую потенциальную энергию. Как видно из рис. 5.4, структуры Ia, Ib отвечают двум минимумам ППЭ. Связывающий их путь минимальной энергии проходит через симметричную структуру II с выравненными связями $C-N$. Эта структура отвечает переходному состоянию реакции. Если путь минимальной энергии реакции записать как функцию координат R_1 и R_2 , можно получить выражение для координаты реакции $I \rightleftharpoons II$, т. е. длины дуги ПМЭР на ППЭ. В этом случае можно ввести понятие об энергетическом профиле реакции, наиболее ясно представляющем зависимость энергетике реакции от структурных изменений, вызывающих реакцию. Энергетический профиль топомеризации азациклобутана показан на рис. 5.5.

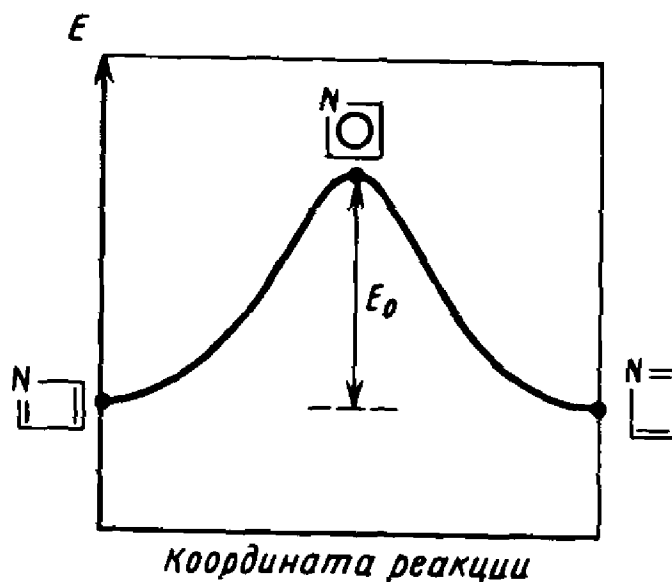


Рис. 5.5. Энергетический профиль реакции изомеризации (топомеризации) молекулы азациклобутана (см. рис. 5.4)

Величина E_0 — разность энергий реагента и переходного состояния — связана с экспериментальной величиной энергии активации $E_{\text{эксп}}$ соотношением

$$E_{\text{эксп}} = E_0 + nRT, \quad (5.6)$$

где n — величина, зависящая от типа реакции, равная $1/2$ для бимолекулярной реакции и близкая к 1 для мономолекулярной. Более строгая оценка величины E_0 учитывает в общем случае поправку на энергии нулевых колебаний реагентов (см. разд. 5.5.1).

5.3. ППЭ И ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Движение реагирующей системы вдоль ПМЭР предполагает бесконечно медленное перемещение по ППЭ через седловую точку. При таком рассмотрении не учитывается роль кинетической энергии

системы (колебательного возбуждения молекулы, перераспределения энергии между различными колебаниями, вращения молекул т. е. всех тех динамических эффектов, которые вынуждают реагирующую молекулу к деформации, определяемой координатной реакцией. С учетом члена кинетической энергии полная энергия системы всегда превышает уровень, задаваемый ППЭ, а динамические траектории могут сильно отличаться от ПМЭР и зависят от начальных условий (импульсов).

Обычный способ расчета динамических траекторий состоит в решении классических уравнений движения для каждого атома

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (5.7)$$

где $H = T + E(q)$ — классический гамильтониан; T — кинетическая энергия системы; $E(q)$ — потенциал (5.1); p_i — обобщенный импульс, соответствующий координате q_i , а $\dot{q}_i$ и $\dot{p}_i$ — первые производные по времени.

Для решения уравнений движения (5.7) необходимо знать полную ППЭ системы (5.1), а не только характеристики ее критических точек. Обычно используют аппроксимацию аналитическими функциями, наиболее близко отражающими характер данной ППЭ. Параметры, характеризующие начальное состояние системы (координаты, импульсы), задаются в зависимости от типа задачи. Значение динамических расчетов состоит в том, что они существенно расширяют представление о внутреннем механизме реакции, связывают эти представления с реальными условиями протекания химических превращений.

В качестве общего примера рассмотрим простейшую химическую реакцию обмена между атомом А и двухатомной молекулой ВС:



Такие реакции могут быть как термонеutralными, например (5.9), так и эндо- и экзотермическими. К последнему типу относится реакция (5.10), идущая со значительным выделением теплоты:



При коллинеарном сближении реагентов в реакции (5.8) всего две внутренние координаты: межъядерные расстояния R_{AB} и R_{BC} определяют ППЭ, что допускает достаточно строгие ее расчеты для различных типов реакций обмена (5.8). Схематический вид таких ППЭ показан на рис. 5.6. Подобные ППЭ хорошо аппроксимируются аналитическими функциями, после чего достаточно

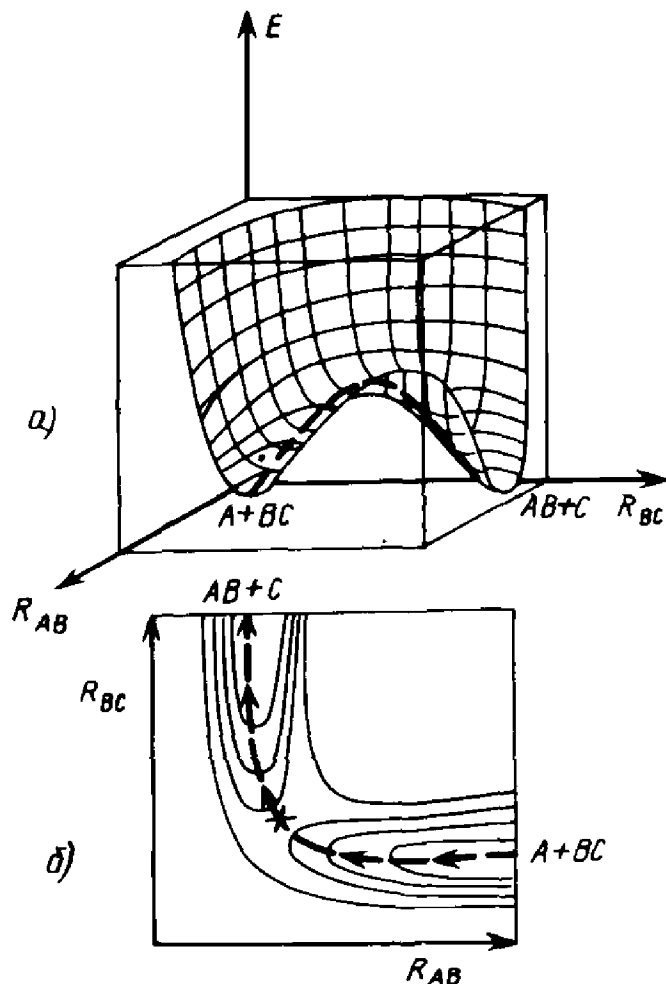


Рис. 5.6. Схематический вид ППЭ коллинеарной реакции обмена (а) $A + BC \rightarrow AB + C$ и ее двумерная карта (б). Штриховой линией показан ПМЭР, а крестиком обозначена седловая точка, соответствующая переходному состоянию

легко решаются уравнения движения (5.7) для нахождения динамических траекторий реакции.

В зависимости от начальных условий и различного расположения седловой точки на ППЭ, зависящего от экзо- или эндотермичности реакции, получаются существенно различные динамические траектории, что иллюстрируется на рис. 5.7. В случае экзотермической реакции (седловая точка находится во входном канале реакции, рис. 5.7, а) для получения *реакционноспособной траектории*, т. е. траектории, пересекающей переходное состояние, вся кинетическая энергия начального состояния должна быть сосредоточена на трансляционных степенях свободы реагентов, направленных вдоль ПМЭР. В этом случае вся избыточная кинетическая энергия в выходном канале расходуется на колебательное возбуждение продуктов. Если же в экзотермическом случае начальная кинетическая энергия будет сосредоточена на колебательных степенях свободы (рис. 5.7, б), то динамическая траектория реакции не пересекает переходное состояние и получается *нереакционноспособная траектория*.

В эндотермическом случае (седловая точка находится в выход-

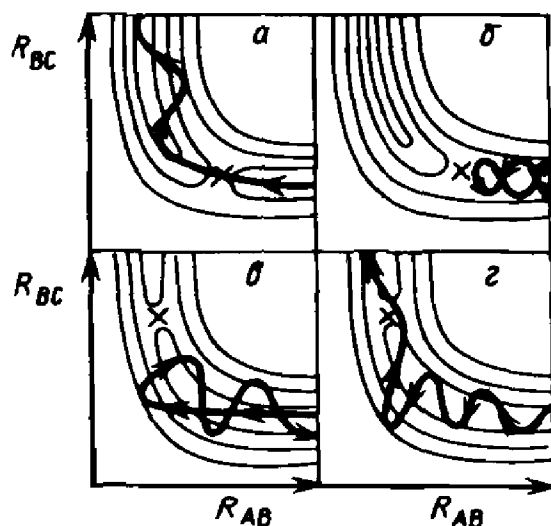


Рис. 5.7. Схематический вид динамических траекторий, полученных для экзо- (а, б) и эндотермических (в, г) реакций обмена

молекулярных пучках, при селективном лазерном возбуждении колебательно-вращательных состояний молекул.

ном канале реакции) ситуация обратная, т. е. реакционноспособная траектория получается, если начальная кинетическая энергия распределена на колебательных степенях свободы (рис. 5.7, г), а не на трансляционных (рис. 5.7, в).

Значение расчетов динамических траекторий реакций состоит не только в том, что они увязывают теоретические представления о механизмах реакций с реальными условиями их протекания, но и в значительно более глубоком понимании механизмов. Такие траектории регистрируются, например, в экспериментах по столкновениям в пересекающихся

5.4. ППЭ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Все энергетические поверхности, получаемые при решении уравнения (4.6), не соответствующие низшему энергетическому, т. е. основному состоянию, являются поверхностями электронно-возбужденных состояний.

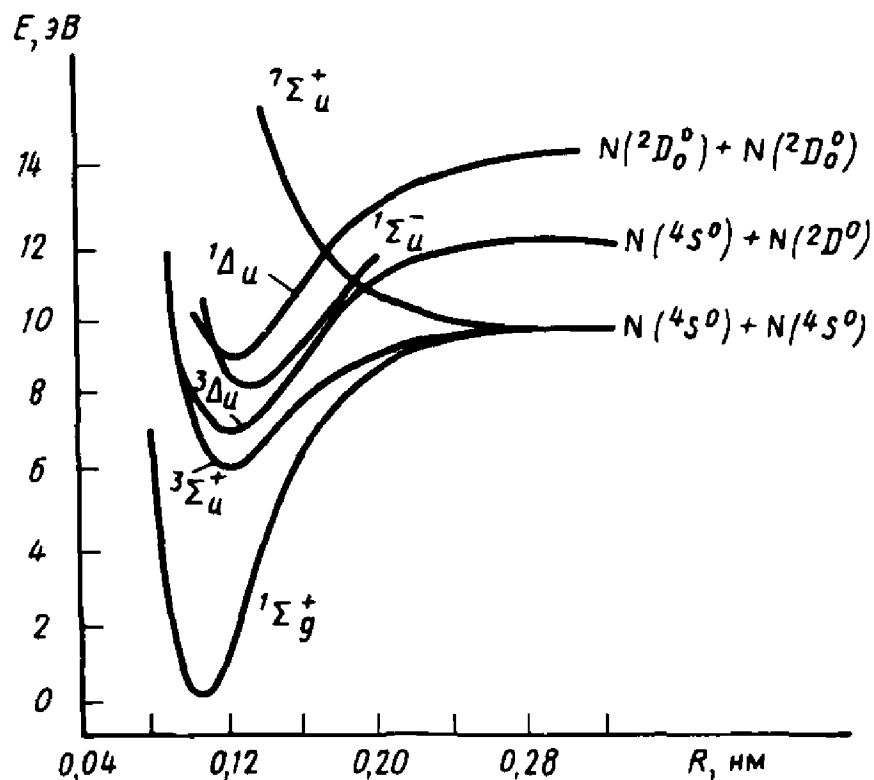


Рис. 5.8. Схема потенциальных кривых для системы N_2

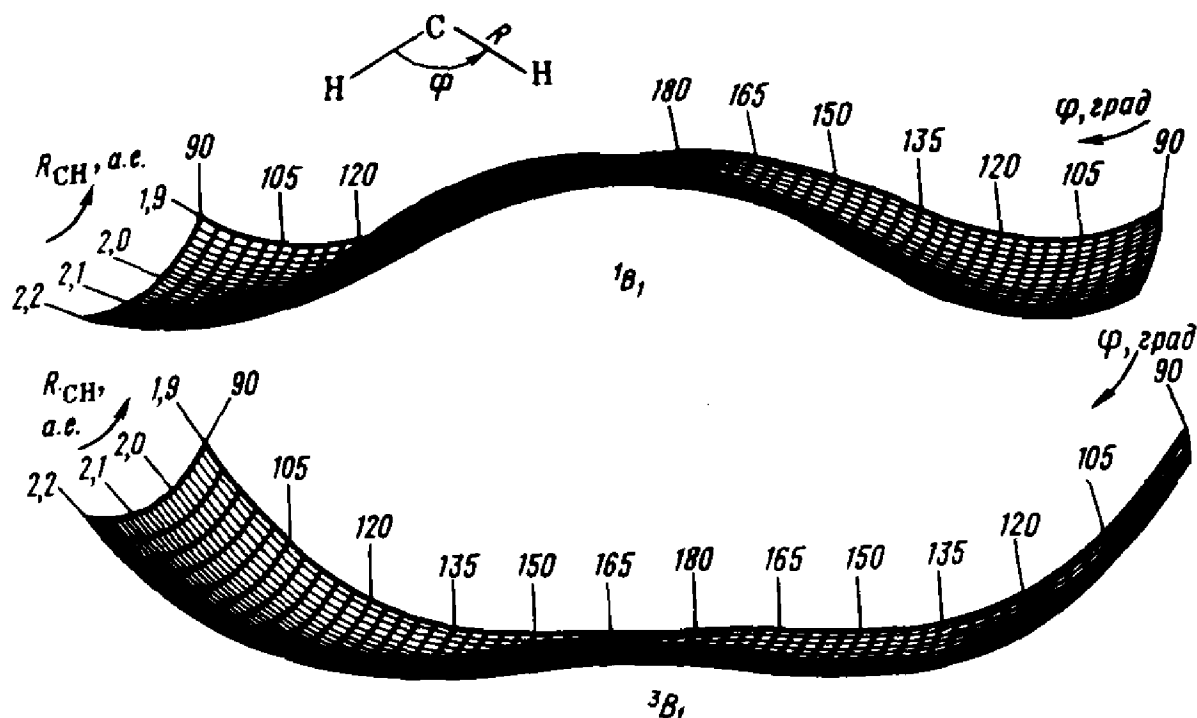


Рис. 5.9. Поверхности потенциальной энергии молекулы метилена CH_2 для основного $^3B_1$ и возбужденного $^1B_1$ электронных состояний в координатах длины CH -связи (нм) и угла HCH

Вначале рассмотрим пример двухатомной молекулы. На рис. 5.8 показаны потенциальные кривые молекулы азота N_2 в зависимости от межъядерного расстояния в различных электронно-возбужденных состояниях.

Поскольку в возбужденных состояниях молекулы азота происходит заселение электронами высоколежащих антисвязывающих МО π^*2p -типа (см. разд. 4.6), порядки связей $\text{N}-\text{N}$ становятся меньше, а длина больше, чем в основном электронном состоянии. Для некоторых потенциальных кривых (рис. 5.8) вообще отсутствуют минимумы, и они имеют отталкивательный характер во всей области межъядерных расстояний.

На рис. 5.9 показаны ППЭ двух электронных состояний молекулы метилена: основного триплетного и первого возбужденного синглетного. Из этого рисунка также видно, что минимумы на обеих поверхностях расположены в разных областях конфигурационного пространства, т. е. устойчивые структуры основного и электронно-возбужденного состояний различны.

Химические реакции в электронно-возбужденных состояниях могут протекать адиабатически при движении возбужденной системы по ППЭ электронно-возбужденного состояния со спуском в один из ее минимумов. Обычный способ генерации электронно-возбужденного состояния — фотохимический. Энергетические барьеры, преодолеваемые в адиабатических фотохимических реакциях, не превы-

шают 30 кДж/моль, так как времена жизни электронно-возбужденных состояний молекулы очень малы: $10^{-3} - 10^{-9}$ с. Другой пространственный вариант фотохимической реакции — неадиабатическая реакция — связан с переходами между ППЭ различных электронных состояний.

5.5. КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

Ядерная волновая функция $\Psi_n(R)$, получаемая из решения уравнения (4.11), зависит от $3N$ переменных $R(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N)$, из которых только $3N - 6$ координат относятся к внутренним координатам, а остальные шесть координат описывают поступательное и вращательное движения молекулы как целой. Оператор H_n можно представить в виде

$$H_n = H_n^{\text{кол}} + H_n^{\text{пост}} + H_n^{\text{вращ}} + H_n^{\text{взаим}}, \quad (5.11)$$

где

$$H_n^{\text{кол}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial q_\alpha \partial q_\beta}$$

зависит только от внутренних координат q_α и является оператором кинетической энергии молекулы во внутренних координатах; коэффициенты $a_{\alpha\beta}$ есть функции от q_α . Остальные члены $H_n^{\text{пост}}$, $H_n^{\text{вращ}}$ и $H_n^{\text{взаим}}$ относятся к движению молекулы как целого и взаимодействию этого движения с колебаниями. Для малых колебаний влияние вращательного и поступательного движения молекулы на ее колебания мало и в достаточно хорошем приближении им можно пренебречь. Это означает, что последним членом в уравнении (5.11) можно пренебречь и ядерную функцию можно представить как произведение функций, каждая из которых зависит только от колебательных, поступательных и вращательных координат (степеней свободы), причем только колебательная функция зависит от внутренних координат:

$$\Psi_n = \Psi^{\text{кол}} \Psi^{\text{пост}} \Psi^{\text{вращ}}. \quad (5.12)$$

В этом случае уравнения для каждого из этих движений решаются отдельно и электронная энергия E^3 как функция от внутренних координат входит только в колебательное уравнение:

$$\begin{aligned} (H_n^{\text{кол}} + E^3) \Psi^{\text{кол}} &= E^{\text{кол}} \Psi^{\text{кол}}; \\ H_n^{\text{пост}} \Psi^{\text{пост}} &= E^{\text{пост}} \Psi^{\text{пост}}; \\ H_n^{\text{вращ}} \Psi^{\text{вращ}} &= E^{\text{вращ}} \Psi^{\text{вращ}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Полная энергия молекулы — это сумма отдельных ее компонент:

$$E = E^0 + E^{\text{кол}} + E^{\text{вост}} + E^{\text{вращ}}. \quad (5.14)$$

Рассмотрим более подробно уравнение для колебаний молекулы, которое можно записать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha, \beta}^{3N-6} a_{\alpha\beta} \frac{\partial^2}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} + E^0(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}) \right] \times \\ \times \Psi^{\text{кол}}(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}) = E^{\text{кол}} \Psi^{\text{кол}}. \quad (5.15)$$

В окрестности точки минимума q_0 функцию $E^0(q)$ можно разложить в ряд Тейлора:

$$E^0(q) = E^0(q_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \right)_0 (q_\alpha - q_\alpha^0)(q_\beta - q_\beta^0) + \dots \quad (5.16)$$

Линейный по $(q_\alpha - q_0)$ член в разложении (5.16) исчезает, потому что точка q_0 — точка минимума, где все производные $\left(\frac{\partial E}{\partial q_\alpha} \right)_0$ равны нулю.

Без потери общности можно сдвинуть начало системы координат в точку $q = q_0$ и $E = E^0(q_0)$. Тогда разложение (5.16) примет вид

$$E^0(q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \right)_0 q_\alpha q_\beta + \dots \quad (5.17)$$

Если матрица $\left| \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \right)_0 \right|$ не является вырожденной (ее детерминант отличен от нуля), можно ввести такие новые координаты Q_α , в которых отличными от нулевых будут только диагональные члены $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_\alpha^2} \right)_0$. Такие координаты Q_α называют *нормальными*. С их использованием разложение (5.17) запишется в виде

$$E^0(Q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_\alpha^2} \right)_0 Q_\alpha^2 + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma}^{3N-6} \frac{\partial^3 E}{\partial Q_\alpha \partial Q_\beta \partial Q_\gamma} Q_\alpha Q_\beta Q_\gamma + \dots \quad (5.18)$$

5.5.1. Гармонические колебания молекул

Переходя в формуле (5.15) к новым координатам Q_α и учитывая, что при малых колебаниях около положения равновесия (в окрестности точки минимума на ППЭ) можно считать коэффициенты

$a_{\alpha\beta}$ постоянными при $q=q_0$, получим новое уравнение для малых колебаний ядер

$$\left[\sum_{\alpha=1}^{3N-6} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial Q_\alpha^2} + \frac{1}{2} f_\alpha Q_\alpha^2 \right) \right] \Psi^{\text{кол}}(Q) = E^{\text{кол}} \Psi^{\text{кол}}(Q). \quad (5.19)$$

В этом уравнении вместо $E^3(Q)$ стоит разложение (5.18), в котором оставлен только первый квадратичный по Q_α член. M_α (диагональные элементы матрицы $a_{\alpha\beta}(Q)$) называют *приведенной массой*,

а $f_\alpha = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_\alpha^2} \right)_0$ — *силовой постоянной* α -го колебания (5.4).

Вид уравнения (5.19) позволяет искать волновую функцию $\Psi^{\text{кол}}(Q)$ в виде произведения функций $\Psi^{\text{кол}}(Q_\alpha)$, каждая из которых зависит только от одной переменной Q_α :

$$\Psi^{\text{кол}}(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \Psi^{\text{кол}}(Q_1) \Psi^{\text{кол}}(Q_2) \dots \Psi^{\text{кол}}(Q_{3N-6}). \quad (5.20)$$

При подстановке функции $\Psi^{\text{кол}}(Q)$ в этом виде в уравнение (5.19) последнее распадается на $3N-6$ независимых уравнений:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial Q_\alpha^2} + \frac{1}{2} f_\alpha Q_\alpha^2 \right) \Psi_{n_\alpha}^{\text{кол}}(Q_\alpha) = E_{n_\alpha}^{\text{кол}} \Psi_{n_\alpha}^{\text{кол}}(Q_\alpha), \quad (5.21)$$

$$\alpha = 1, 2, \dots, 3N-6.$$

Уравнение (5.21) представляет собой уравнения состояний гармонического осциллятора. Собственные значения $E_{n_\alpha}^{\text{кол}}$ гармонического осциллятора выражают формулой

$$E_{n_\alpha}^{\text{кол}} = h\nu_\alpha \left(n_\alpha + \frac{1}{2} \right), \quad (5.22)$$

где $\nu_\alpha = (f_\alpha/M_\alpha)^{1/2}$ — частоты нормальных колебаний; n_α — колебательные квантовые числа, принимающие значения 0, 1, 2, ...

Собственные функции гармонического осциллятора имеют вид

$$\Psi_{n_\alpha}^{\text{кол}}(Q_\alpha) = \left[\left(\frac{\beta_\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^{n_\alpha} (n_\alpha)!} \right]^{1/2} e^{-1/2 \beta_\alpha Q_\alpha^2} H_{n_\alpha}(\beta_\alpha^{1/2} Q_\alpha), \quad (5.23)$$

где $\beta_\alpha = \frac{4\pi^2 M_\alpha \nu_\alpha}{h}$; H_{n_α} — полином Чебышева—Эрмита степени n_α относительно Q_α . Приняв $x = \beta_\alpha^{1/2} Q_\alpha$, можно записать для $n=0, 1, 2$:

$$H_0(x) = 1; H_1(x) = 2x; H_2(x) = 4x^2 - 2.$$

Собственные функции гармонического осциллятора (5.23) ортонормированы, т. е.

$$\int \Psi_{n_\alpha}^{\text{кол}} \Psi_{n'_\alpha}^{\text{кол}} dQ_\alpha = \delta_{n_\alpha n'_\alpha}. \quad (5.24)$$

На рис. 5.10 представлены колебательные уровни и им соответствующие графики волновых функций молекулы HCl в гармоническом приближении. Нижний уровень, соответствующий квантовому числу $n_\alpha = 0$, является нулевым колебательным уровнем. Соответствующая ему энергия представляет собой энергию нулевого колебания.

Колебательные уровни многоатомной молекулы определяют в результате решения уравнения (5.19). Подставляя в (5.19) выражение для волновой функции $\Psi^{\text{кол}}(Q_\alpha)$ в форме произведения (5.20) и учитывая достигаемое при этом разделение координат, а также условие ортонормированности (5.24), получим формулу для полной колебательной энергии молекулы

$$E^{\text{кол}} = \sum_{\alpha=1}^{3N-6} h\nu_\alpha \left(n_\alpha + \frac{1}{2} \right). \quad (5.25)$$

Каждому колебательному уровню энергии многоатомной молекулы отвечает свой набор колебательных квантовых чисел n_α отдельных нормальных колебаний. Нижний уровень, для которого все $n_\alpha = 0$, называют нулевым колебательным уровнем многоатомной молекулы, а энергию, ему соответствующую, — энергией нулевых колебаний молекулы:

$$E_0^{\text{кол}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-6} h\nu_\alpha. \quad (5.26)$$

На рис. 5.11 схематически показаны колебательные уровни двумерного гармонического осциллятора.

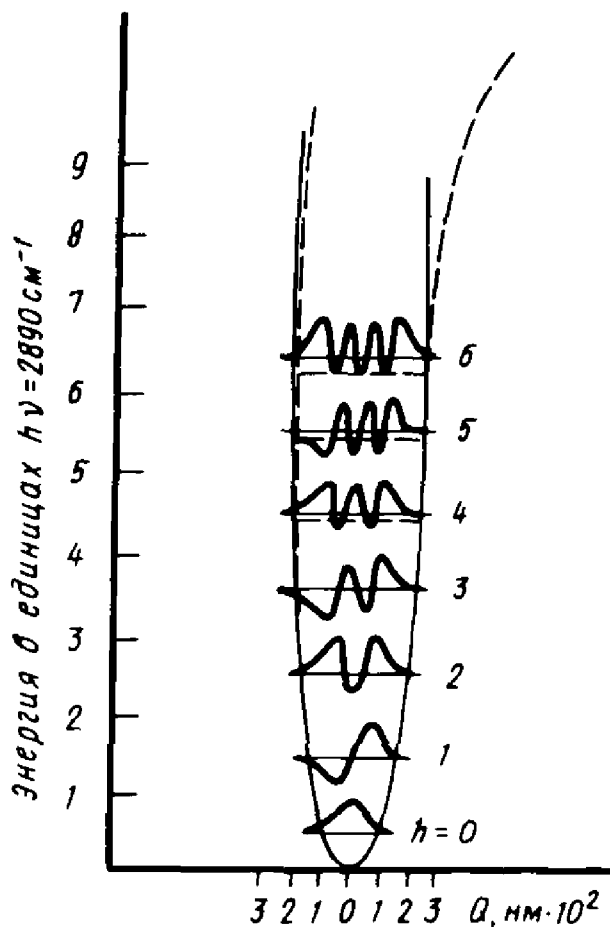


Рис. 5.10. Потенциальная кривая и волновые функции для модели гармонического осциллятора молекулы HCl:

штриховой линией показаны истинный (негармонический) потенциал и ему соответствующие энергетические колебательные уровни молекулы HCl; нормальная координата соответствует растяжению связи H—Cl

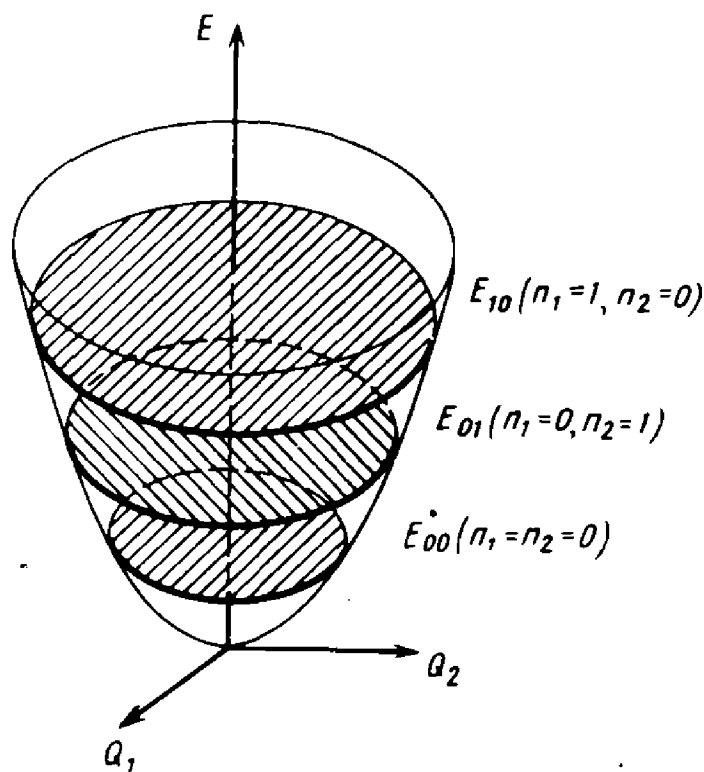


Рис. 5.11. Колебательные энергетические уровни двумерного гармонического осциллятора:

$$E_{00} = \frac{\hbar}{2}(\nu_1 + \nu_2); \quad E_{01} = \frac{\hbar}{2}\nu_1 + \frac{3}{2}\hbar\nu_2; \quad E_{10} = \frac{3}{2}\hbar\nu_1 + \frac{\hbar}{2}\nu_2$$

Таким образом, для того чтобы решить задачу о движении ядер необходимо, во-первых, рассчитать (в приближении Борна—Оппенгеймера) ППЭ соответствующего электронного состояния в окрестности минимума, во-вторых, аппроксимировать эту ППЭ в окрестности минимума параболоидом (гармоническим потенциалом) и только после этого решать задачу (5.21) о колебаниях ядер в молекуле. Несмотря на столь многие допущения, к которым приходится прибегать в таких расчетах, вычисленные указанным способом частоты (энергии) колебаний для низших пяти-шести колебательных уровней достаточно хорошо совпадают с экспериментальными значениями. Рис. 5.10 показывает близкое соответствие вычисленного гармонического и найденного экспериментально ангармонического колебательного потенциала для молекулы Н—Сl. В табл. 5.1 представлены рассчитанные в гармоническом приближении с использованием метода ЛКАО МО Рутаана частоты колебаний для четырехатомной молекулы формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$, значения которых сопоставлены с экспериментальными.

Таблица 5.1. Экспериментальные и теоретически рассчитанные (в гармоническом приближении) частоты колебаний молекулы формальдегида. Неэмпирический расчет с использованием базиса 6-31G* и с учетом корреляционных поправок во втором порядке теории возмущений Меллера—Плессета

Тип колебания	Симметрия колебания	Теоретическое значение, см ⁻¹	Экспериментальное значение, см ⁻¹
CH ₂ , симметричное растяжение	<i>a</i> ₁	3019	2783
CO, растяжение	<i>a</i> ₁	1786	1746
CH ₂ , ножничное	<i>a</i> ₁	1567	1500
CH ₂ , асимметричное растяжение	<i>b</i> ₁	3064	2843
CH ₂ , веерное	<i>b</i> ₁	1249	1249
CH ₂ , крутильное	<i>b</i> ₂	1194	1167

5.5.2. Расчет термодинамических функций

Зная геометрические характеристики молекул и рассчитав, как описано в предыдущем разделе, частоты нормальных колебаний, можно рассчитать термодинамические характеристики молекул и образованных ими систем при требуемой температуре. Наиболее важные из них — энтальпия и энтропия. Вычисление этих функций производят на основе известных соотношений статистической механики.

В приближении жесткой молекулы (барьеры внутреннего вращения и инверсии существенно превышают kT) можно выделить, пренебрегая ангармоничностью колебаний, вклады отдельных степеней свободы — поступательного, вращательного, колебательного движений молекулы и электронного в энтропию S и энтальпию H :

$$S(T) = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{хол}} + S_3 - nR [\ln(nN_0) - 1]; \quad (5.27)$$

$$H(T) = H_{\text{пост}} + H_{\text{вр}} + H_{\text{хол}} + E_0 + RT, \quad (5.28)$$

$$S_{\text{пост}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right] \right\}; \quad (5.29)$$

$$S_{\text{вр}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\frac{(\pi V_A V_B V_C)^{1/2}}{S} \right] \right\}; \quad (5.30)$$

$$S_{\text{хол}} = nR \sum_{\alpha} \{ (U_{\alpha} e^{u_{\alpha}} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-u_{\alpha}}) \}; \quad (5.31)$$

$$S_3 = nR \ln W_3. \quad (5.32)$$

Здесь n — число молей вещества; N_A — постоянная Авогадро; M — масса молекулы; p — давление; S — число симметрии; W_s — вырожденность электронного состояния (практически всегда $W_s =$

и $S_s = 0$); $V_A = \frac{h^2}{8\pi I_a kT}$; $U_a = \frac{h\nu_a}{kT}$, где I_a — один из главных компонентов момента инерции; ν_a — частота нормального колебания.

Далее члены в выражении (5.28) имеют вид

$$H_{\text{пост}} = H_{\text{вр}} = \frac{3}{2} RT; \quad (5.33)$$

$$H_{\text{хол}} = N_0 h \sum_a^{3N-6} \nu_a / (e^{U_a} - 1). \quad (5.34)$$

При $T=0$ соотношение (5.34) переходит, очевидно, в (5.26), т. е. представляет энергию нулевых колебаний молекулы.

Рассчитав при требуемой температуре величины S и H , можно вычислить свободные энергии G , пользуясь известным соотношением термодинамики

$$G = H - TS, \quad (5.35)$$

и перейти к расчету связанных с ними констант равновесия, констант скорости (с привлечением представлений теории абсолютных скоростей реакций), изотопных эффектов и пр.

В табл. 5.2 приведены данные неэмпирических расчетов, позволяющие оценить значения температурных поправок в энтальпии некоторых простых молекул и энергии их нулевых колебаний. Рассчитанные полуэмпирическим методом MINDO/3 (см. разд. 7.3.5) значения свободных энергий при температурах от 300 до 1500 К для шести важных для промышленности реакций сопоставлены с экспериментальными данными.

Таблица 5.2. Рассчитанные (ab initio, метод Хартри—Фока, базис орбиталей 3-21G) теоретические поправки на изменение энтальпии и энергии нулевых колебаний (кДж/моль)

Молекула	$H(300 \text{ К}) - H(0)$		$E^0_{\text{хол}}$	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
CO ₂	7,1	7,1	27,6	30,1
CHF ₃	9,2	9,6	65,2	65,2
HCOOH	8,8	8,3	84,1	85,4
NF ₃	9,6	9,6	26,4	26,8
CH ₃ CN	9,2	9,6	115,5	115,1
CH ₃ NC	10,0	10,5	113,8	115,1

Как видно из табл. 5.2, значения $E_{\text{хол}}^0$ достаточно велики, однако их разности для изомеров обычно незначительны. Поэтому при вычислениях энергетических характеристик реакций изомеризации расчетом $E_{\text{хол}}^0$ обычно можно пренебречь. Данные табл. 5.3 показывают, что даже при использовании полуэмпирических методов можно достигнуть весьма хорошего воспроизведения значений свободных энергий реакций.

Таблица 5.3. Рассчитанные (метод MINDO/3)* и экспериментальные значения (кДж/моль) свободных энергий некоторых промышленно важных реакций

Реакция	300 К		900 К		1500 К	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	-32,4	-32,7	101,5	101,1	244,3	240,9
$2\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH} \equiv \text{CH} + 3\text{H}_2$	284,7	284,8	132,5	133,6	-31,1	-29,3
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	-81,4	-82,5	-32,2	-33,8	16,2	20,9
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$	113,3	113,1	-8,4	-7,5	-143,4	-141,2
$\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	-494,0	-498,2	-542,0	-560,1	-585,3	-600,4
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	-107,3	-107,2	-115,0	-115,2	-123,3	-124,6

* См. разд. 7.3.5.

5.6. ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Введение представления о поверхности потенциальной энергии позволяет подойти к вопросу о квантово-механическом определении молекулярной структуры. Обычно понятие молекулярной структуры относят к точке конфигурационного пространства в минимуме ППЭ, однако такое отнесение не вполне строгое, так как в результате непрерывных внутренних колебаний (следствие принципа неопределенности) ядерная конфигурация молекулы постоянно деформирована по отношению к точке минимума ППЭ. Такие деформации могут быть значительны для стереохимически нежестких молекул и ионов. Они могут быть велики и на начальных участках химической реакции, когда в обычной сложившейся в химии терминологии исходная структура еще не разрушена. Из изложенного ясно, что геометрическое определение молекулярной структуры не исчерпывает содержания этого понятия.

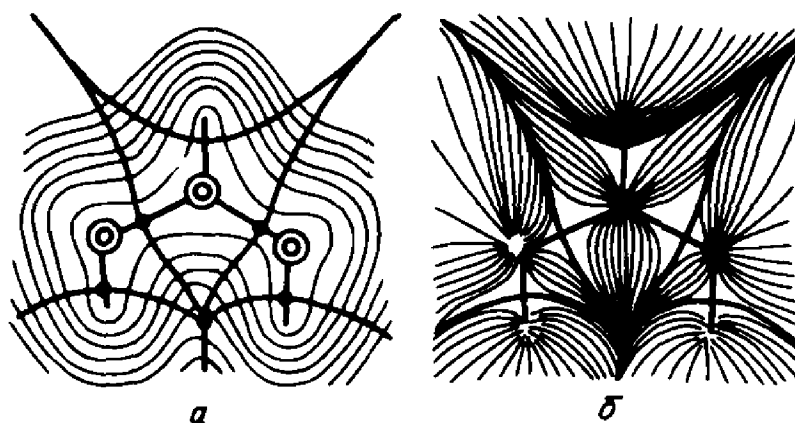


Рис. 5.12. Контурная карта распределения электронной плотности $\rho(\vec{r})$ (а) и поля векторов градиента $\nabla\rho(\vec{r})$ для 2-пропилкатиона $[\text{CH}_3\text{CHCH}_3]^+$ в равновесной геометрии (б), рассчитанные методом *ab initio* в базисе орбиталей STO-3G: положения седловых критических точек обозначены черными кружками; связевые пути — траектории, соединяющие соседние ядра через разделяющую их критическую точку; жирными линиями, проходящими через критические точки перпендикулярно связевым путям, отделены бассейны атомных групп CH_3 и CH

Квантово-химическая теория молекулярной структуры (Р. Бэйдер) основывается на топологических свойствах распределения электронной плотности

$$\rho(\vec{r}) = en_e |\Psi|^2,$$

и поля вектора ее градиента $\nabla\rho(\vec{r}, \vec{q})$, где $\vec{r}$ — координата точки в которой вычислена ρ для заданной ядерной конфигурации $\vec{q}$, n_e — число электронов в данной молекуле или ионе.

Поле вектор-градиента электронной плотности представлено траекториями $\nabla\rho(\vec{r})$, как показано на рис. 5.12.

Образуемые этими траекториями градиентные пути подразделяются на два типа. К первому относятся пути, связанные с прохождением через локальные максимумы функции $\rho(\vec{r}, \vec{q})$, которые находятся в положении атомных ядер. Область пространства, ограниченная градиентными путями, идущими от бесконечности к данному ядру, составляет бассейн соответствующего атома в молекуле. Каждая пара соседних атомных бассейнов отделена друг от друга узловой поверхностью, на линии пересечения которой с плоскостью молекулы лежит седловая критическая точка второго порядка (два отрицательных значения кривизны). Объединение нескольких соседних атомных бассейнов также создает изолированные бассейны, например групп CH_2 , CH_3 , свойства которых определяются распределением электронной плотности в общем бассейне.

Второй тип градиентных путей определяет распределение связей в молекулярной системе. Он включает два градиентных пути, связывающих критическую точку, которая находится между каждой парой соседних атомных бассейнов, с соответствующими им ядрами.

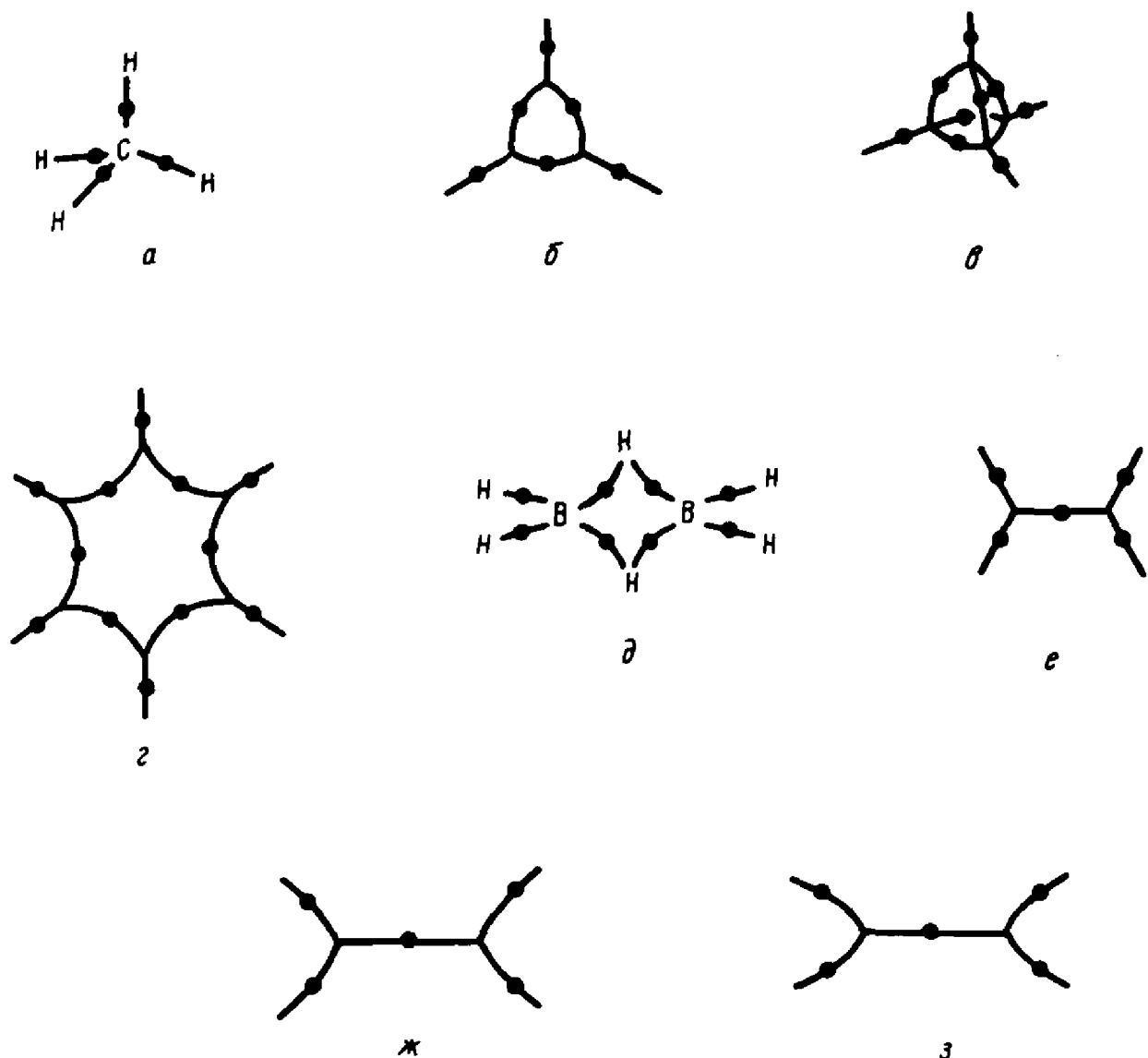


Рис. 5.13. Молекулярные графы, определяемые топологическими свойствами распределения электронной плотности, генерируемые ЭВМ по данным неэмпирических расчетов поля градиента $\nabla\rho(\vec{r}, \vec{q})$:

a — метан; *б* — катион циклопропенил $C_3H_3^+$; *в* — тетраэдран C_4H_4 ; *г* — бензол; *д* — диборан B_2H_6 ; *е* — этилен в равновесной геометрии, угол $HCH=115,6^\circ$; *ж* — этилен, угол $HCH=85,6^\circ$, энергия относительно равновесной формы 188 кДж/моль; *з* — этилен, $HCH=58,8^\circ$; энергия относительно равновесной формы 790 кДж/моль

Сложение этих двух путей дает линию в пространстве — *связевой путь*, вдоль которого электронная плотность сохраняет максимальное значение. Существование связевого пути между какой-либо парой атомов в молекуле является необходимым и достаточным условием существования между этой парой атомов химической связи. Полная сеть связевых путей для данной ядерной конфигурации $Q(q)$ определяет *молекулярный граф*.

На рис. 5.13 показаны молекулярные графы для отдельных молекул в их равновесных геометриях. Как правило, такие графы близко соответствуют обычным структурным формулам. Однако в ряде случаев они фиксируют важные особенности. Так, для струк-

тур с малыми циклами (рис. 5.13, б, в) связевые пути изогнуты, что свидетельствует в пользу концепции изогнутых (банановых) связей в этих соединениях. Проведенные расчеты показали, что небольшие в ряде случаев и весьма значительные структурные вариации отражаются на характере молекулярного графа. Действительно (рис. 5.13, е—з), даже очень большие деформации угла НСН в этилене, связанные с огромными энергетическими возбуждениями, приводят к изменению молекулярного графа, т. е. к нарушению исходной структуры. Это позволяет выделить область ядерного пространства $Q'(q)$ на ППЭ $E(q)$, которую можно связывать с постоянной молекулярной структурой. Само понятие «молекулярная структура» определяется как эквивалентный класс молекулярных графов, т. е. одно и то же число связевых путей связывает одни и те же ядра в каждом молекулярном графе, принадлежащем данной молекулярной структуре.

Основываясь на развитом выше понимании молекулярной структуры, можно подразделить все конфигурационное пространство ядерных координат $Q(q)$ на конечное число структурных областей, каждой из которых отвечает своя молекулярная структура. На границах раздела таких областей происходит скачкообразное изменение структурного типа, т. е. переход от одной молекулярной формы к другой.

Значение топологического подхода к определению понятия молекулярной структуры состоит главным образом в том, что он подвел под это важнейшее понятие химии строгое физическое обоснование, внося важное дополнение к его трактовке в рамках представлений о ППЭ.

5.7. ВИБРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ЭФФЕКТЫ ЯНА—ТЕЛЛЕРА

Приближение Борна—Оппенгеймера (адиабатическое приближение) становится неудовлетворительным при сближении поверхностей потенциальной энергии различных электронных состояний молекулярной системы, когда разность между ними становится сравнимой с колебательным квантом, т. е. соотношение (4.20) не выполняется. В области сближения, касания или пересечения ППЭ происходит смешивание электронных состояний вследствие сильного взаимодействия электронного и ядерного движений. Такие взаимодействия называют *вибронными*. С точки зрения классической механики, в этой области сближения ППЭ скорость движения ядер приближается к скорости движения электронов. Квантово-механически это означает, что в областях пересечения или сближения ППЭ нельзя пренебрегать оператором кинетической энергии ядер и необходимо решать общее электронно-ядерное уравнение (4.17), где по крайней мере некоторые из диагональных элементов Λ_{ii} отличны от

нуля. В этом случае получают состояния объединенной электронно-ядерной системы, которые называют *вибронными состояниями*.

Как правило, пересечение (касание) потенциальных поверхностей происходит в достаточно узких областях внутренних координат. Можно сохранить представление об адиабатических поверхностях, введя специальное рассмотрение только для этих областей конфигурационного пространства. Такое рассмотрение основано на анализе так называемых эффектов Яна—Теллера первого и второго порядков. В наиболее важных с точки зрения структурной химии случаях пересечения или сближения поверхностей основного и первого возбужденного электронных состояний эффекты Яна—Теллера определяют характер искажений, которые испытывает молекулярная система.

5.7.1. Теорема Яна—Теллера

Рассмотрим некоторую ядерную конфигурацию Q_0 , определяющую молекулярную систему с заданным числом ядер и электронов, для которой известны электронные состояния $\Psi_0, \Psi_1, \dots, \Psi_k$ и соответствующие им собственные значения $E_0, E_1, \dots, E_k$. Важно ответить на вопрос, как изменятся энергия и волновая функция основного электронного состояния при небольшом смещении системы из точки Q_0 в результате движения вдоль координаты Q_i . Энергию системы можно представить в виде разложения в ряд Тейлора подобно (5.16). Однако поскольку в общем случае ядерная конфигурация Q_0 не обязательно принадлежит точке минимума, необходимо ввести и линейный член по Q_i , так как первая производная энергии по этой координате не равна нулю. Если Q_i соответствует координате нормального колебания, можно отбросить недиагональные члены:

$$E(Q_i) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i^2} \right)_0 Q_i^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 E}{\partial Q_i^3} \right)_0 Q_i^3 + \dots \quad (5.36)$$

Гамильтониан системы, претерпевающей деформацию, можно записать аналогичным образом:

$$H(Q_i) = H_0 + \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_i^2} \right)_0 Q_i^2 + \dots, \quad (5.37)$$

где H_0 — исходный гамильтониан; H — потенциальная энергия, включающая члены электрон-ядерных и ядерных взаимодействий. Рассматривая гамильтониан (5.37) как гамильтониан возмущенной системы [см. (1.69)] и воспользовавшись теорией возмущений, получим следующее выражение:

$$E(Q_i) = E_0 + Q_i \int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_0 d\tau + \\ + Q_i^2 \left\{ \frac{1}{2} \int \Psi_0 \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_i^2} \right)_0 \Psi_0 d\tau + \sum_{m=1}^k \frac{\left[\int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_m d\tau \right]^2}{E_0 - E_m} \right\}. \quad (5.38)$$

Здесь E_0 — энергия основного электронного состояния недеформированной (Q_0) системы; второй и третий члены — поправки к этой величине соответственно в первом и втором порядках теории возмущений.

Волновая функция возмущаемой искажением системы в основном (нижнем) электронном состоянии записывается в соответствии с (1.86) следующим образом:

$$\Psi_0(Q_i) = \Psi_0 + \sum_{m=1}^k \frac{\int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_m d\tau}{E_0 - E_m}. \quad (5.39)$$

Член возмущения первого порядка в (5.38) характеризует изменение энергии системы, вызываемое смещением ядер из исходной конфигурации Q_0 при сохранении соответствующего Q_0 электронного распределения Ψ_0^2 . Если этот член имеет отрицательное значение, то это означает, что рассматриваемая исходная геометрическая конфигурация Q_0 не является устойчивой.

Привлекая теоретико-групповое рассмотрение, можно показать, что интеграл $\int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_0 d\tau$ не равен нулю только в следующих двух случаях. Первый — когда Ψ_0 не является вырожденной функцией и имеет симметрию типа A , B с учетом того, что $\frac{\partial H}{\partial Q_i}$ преоб-

разуется по тем же представлениям, что и Q_i , тогда последняя должна иметь симметрию a_1 . Это ясно из вычисления прямого произведения (см. разд. 6.7). Данный случай не представляет специального интереса и относится к произвольной точке на склоне ППЭ.

Второй случай, когда функция Ψ_0 орбитально вырождена, например для систем с симметрией Q_h - или D_{4h} -типа. Искривление Q_i тогда должно или иметь симметрию a_1 (этот вариант не имеет принципиального значения, так как деформация симметрии a_1 не отражается

на точечной группе симметрии системы), или обладать симметрией, обеспечивающей снятие электронного вырождения Ψ_0 . Г. Ян и Э. Теллер* (1937) впервые показали, что для любой молекулярной системы с вырожденным электронным состоянием в нелинейной симметричной ядерной конфигурации Q_0 всегда существуют

такие деформации Q_i , для которых интеграл $\int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right)_0 \Psi_0 dt$ не равен нулю. Этот результат, известный как теорема Яна—Теллера, был получен посредством перебора всех точечных групп симметрии для нелинейных молекул. Предложена (И. Б. Берсукер, 1966) следующая более общая формулировка теоремы Яна—Теллера: *если адиабатический потенциал нелинейной многоатомной системы $E(Q)$, являющийся формальным решением электронного уравнения Шрёдингера, имеет несколько пересекающихся ветвей, то в точках пересечения Q_{0i} всегда найдутся такие ядерные смещения Q_i , для которых производные потенциальной энергии по этим координатам в точках пересечения отличны от нуля и, следовательно, потенциал $E(Q)$ не имеет минимума.*

Случай вырождения электронного состояния — не что иное, как пересечение адиабатических потенциальных поверхностей. Поведение потенциала, отражающее существование вибронных взаимодействий, получило название *эффекта Яна—Теллера первого порядка*. Проявления этого эффекта характерны для высокосимметричных молекулярных систем с неполным электронным заполнением связывающих или несвязывающих орбиталей. Типичными примерами таких систем являются молекулы и ионы координационных соединений металлов, в которых высокая симметрия обусловлена координационным полиэдром. Продолжим рассмотрение структурного аспекта эффекта Яна—Теллера первого порядка в разд. 11.5.

5.7.2. Псевдоэффект Яна—Теллера и эффект Яна—Теллера второго порядка

Сложное выражение в фигурных скобках в члене второго порядка теории возмущений (5.39), служащее коэффициентом при квадратичном члене Q_i^2 , можно рассматривать как силовую постоянную для деформации в направлении Q_i :

*Эдвард Теллер (род. 1908 г.) — немецкий физик, после прихода к власти нацистов эмигрировал в США, где его называют «отцом водородной бомбы». Автор ряда фундаментальных исследований в области квантовой механики, квантовой химии, в частности в области теории химических и особенно термоядерных реакций. Идея теоремы Яна—Теллера, по словам самого автора, принадлежит Л. Д. Ландау, высказавшему ее еще в 1934 г.

Герман Ян (род. 1907 г.) — английский физик, автор важных работ по применению теории групп в квантовой механике.

$$F_{ii}(0) = f_{00} + \sum_{m=1}^k f_{0m}, \quad (5.40)$$

где $f_{00} = \int \Psi_0 \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_i^2} \right)_0 \Psi_0 d\tau$ характеризует возвращающую силу, действующую на систему при ее смещении из точки Q_0 , происходящем без изменения исходного электронного распределения. Члены f_{0m} вид которых определен в (5.39), соответствуют энергетическим изменениям, связанным с перераспределением электронной плотности в системе при ее геометрической деформации Q_i . Эти члены называются *релаксационными*.

Член f_{00} всегда отличен от нуля и имеет положительное значение.

Учитывая, что $\left(\frac{\partial H}{\partial Q} \right)$, как отмечалось, имеет ту же симметрию, что координата Q , условием неравенства членов f_{0m} нулю служит наличие в прямом произведении $\Gamma_{\Psi_0} \times \Gamma_{\Psi_m} \times \Gamma_{Q_i}$ полностью симметричного представления a_1 (см. разд. 6.7), т. е.

$$\Gamma_{\Psi_0} \times \Gamma_{\Psi_m} \ni \Gamma_{Q_i}. \quad (5.41)$$

Это означает, что только те возбужденные электронные состояния Ψ_m примешиваются к основному в ходе деформации системы, которые обладают для этого подходящими свойствами симметрии. Вклад членов f_{0m} всегда отрицателен (понижение энергии). Это следует из того, что $E_m > E_0$ и знаменатели в последнем слагаемом уравнения (5.39) имеют отрицательное значение. Как правило, наибольший стабилизирующий вклад вносит ближайшее к основному возбужденное электронное состояние (минимальная энергетическая щель $E_0 - E_m$), если, конечно, его свойства симметрии отвечают условию (5.41).

Если вклад релаксационных членов в выражении (5.40) превышает по абсолютной величине силовую постоянную f_{00} , суммарный эффект будет состоять в понижении энергии основного состояния Ψ_0 в результате деформации Q_i из исходного положения Q_0 . Этот эффект, определяемый как *эффект Яна—Теллера второго порядка*, имеет тем большую величину, чем более сближены подходящие по симметрии взаимодействующие электронные состояния. В большинстве случаев решающую роль играет взаимодействие между основным и низшим электронно-возбужденным состояниями одинаковой мультиплетности.

В уравнении (5.38) функции Ψ_0 , Ψ_m представляют собой элект-

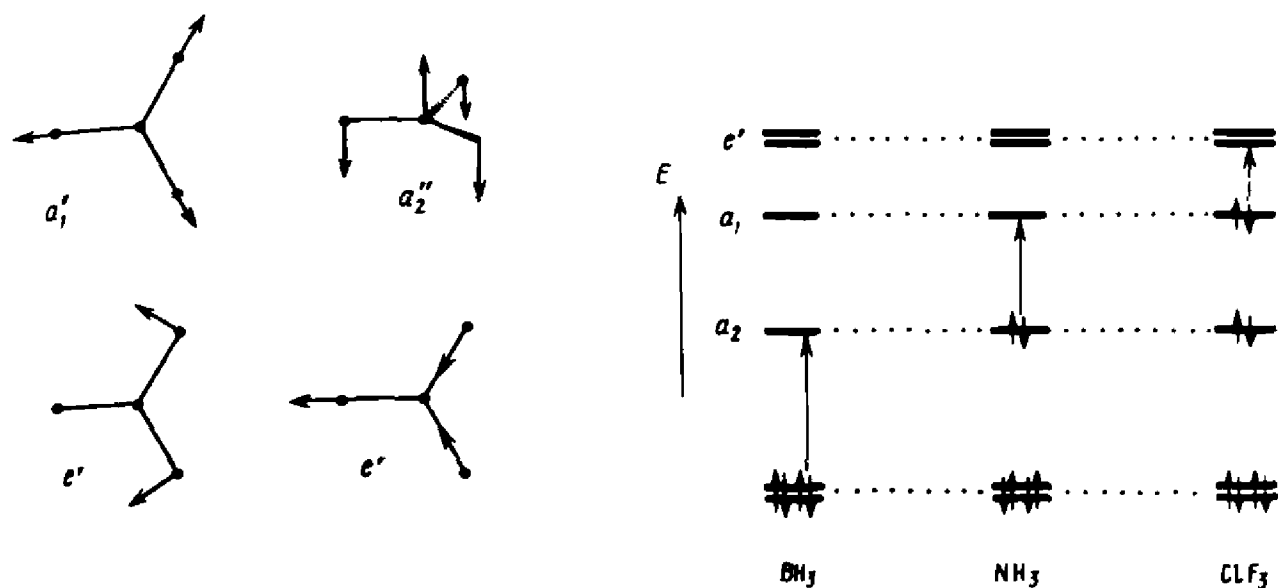


Рис. 5.14. Типы искажений плоских D_{3h} -структур молекулы AX_3 , определяемые проявлением эффекта Яна—Теллера второго порядка:

a — симметрии нормальных колебаний молекул AX_3 в D_{3h} -форме; b — схематическое представление орбитального строения молекул BH_3 , NH_3 , ClF_3 . Показаны граничные валентные орбитали, стрелками указан перенос электронной плотности между граничными орбиталями в случае их смешивания, достигаемого при деформации

ронные состояния, т. е. выражены слэтеровскими детерминантами, построенными из функций МО, а E_0 , E_m — энергии этих состояний. Перейдя к орбитальному базису, можно прийти к соотношениям (5.38), содержащим те же интегралы, в которых функции состояний заменены функциями орбиталей, а энергии состояний — орбитальными энергиями. Наиболее важным является взаимодействие между граничными МО — высшей заполненной φ_0 и низшей свободной φ_1 . Тип энергетически благоприятной деформации определяется из соображений симметрии аналогично (5.41):

$$\Gamma_{\varphi_0} \times \Gamma_{\varphi_m} \ni \Gamma_{Q_i} \quad (5.42)$$

Если существует молекулярное колебание Q_i , симметрия которого соответствует симметрии переходной электронной плотности $\varphi_0\varphi_m$, то структура с данной ядерной конфигурацией будет неустойчивой. Примером, показывающим принцип анализа, основанного на рассмотрении эффекта Яна—Теллера второго порядка, является плоская молекулярная система AX_3 . На рис. 5.14 показаны типы нормальных колебаний плоской треугольной молекулы AX_3 в симметрии D_{3h} и характер электронного заполнения орбиталей трех различных молекул этого типа.

Для молекул типа BX_3 , где $X = H, R, F$ и др., симметрия переход-

ной электронной плотности при взаимодействии граничных орбиталей $e' \times a_2 = e''$. Колебание такой симметрии для плоских молекул AX_3 отсутствует (рис. 5.14, а), и, следовательно, D_{3h} -структура устойчива. Для NX_3 ($X=H, R, F, \dots$) переходная электронная плотность ($\vec{a}_2 \times \vec{a}_1 = \vec{a}_2$) имеет свойства симметрии нормального колебания a_2 , ведущего к пирамидальному искажению. В случае ClF свойства симметрии переходной электронной плотности ($\vec{a}_1 \times \vec{e}' = \vec{e}$) соответствуют e' -колебанию. Вызываемые им деформации ведут как следует из рис. 5.14, а, к формированию Т-образной структуры интергалогенного соединения с различающимися длинами связей $Cl-F$. Как будет показано в гл. 10, при более подробном рассмотрении структурных характеристик молекул соединений непереходных элементов предсказания, основанные на анализе эффекта Яна—Теллера второго порядка, совпадают с выводами других теоретических методов и экспериментальными результатами.

Особым случаем эффекта Яна—Теллера второго порядка является *псевдоэффект Яна—Теллера*. Этот термин применяют для систем, в которых отсутствует вырождение электронных состояний, однако сохраняется орбитальное вырождение. Пример подобной системы — квадратная структура циклобутана в синглетном электронном состоянии. Вырожденная e_g -МО циклобутана заполнена (см. разд. 8.1.2) только двумя электронами, но при учете двухэлектронных членов электронные состояния циклобутана, полученные при различных заполнениях, невырождены. В этом и других подобных случаях энергетическая щель между основным и низшим электронным состоянием, как правило, особенно мала и деформации энергетически благоприятны. В случае квадратной формы смешивание низшего синглетного электронного состояния B_{2g} -типа с ближайшим $^1A_{1g}$ -состоянием достигается в соответствии с (5.41) колебанием b_{2g} -симметрии, ведущим к прямоугольной структуре:

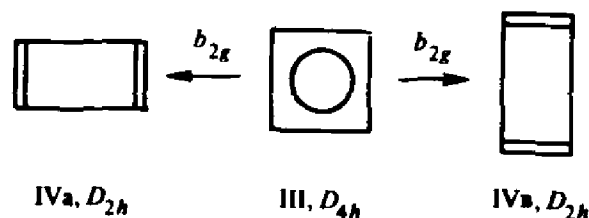


Рис. 5.15 иллюстрирует характер преобразований формы адиабатических потенциалов в областях их пересечения и сближения, вызываемых проявлениями эффектов Яна—Теллера. Эти преобразования можно трактовать как *избежание пересечения* (отталкивание) адиабатических поверхностей потенциальной энергии при их

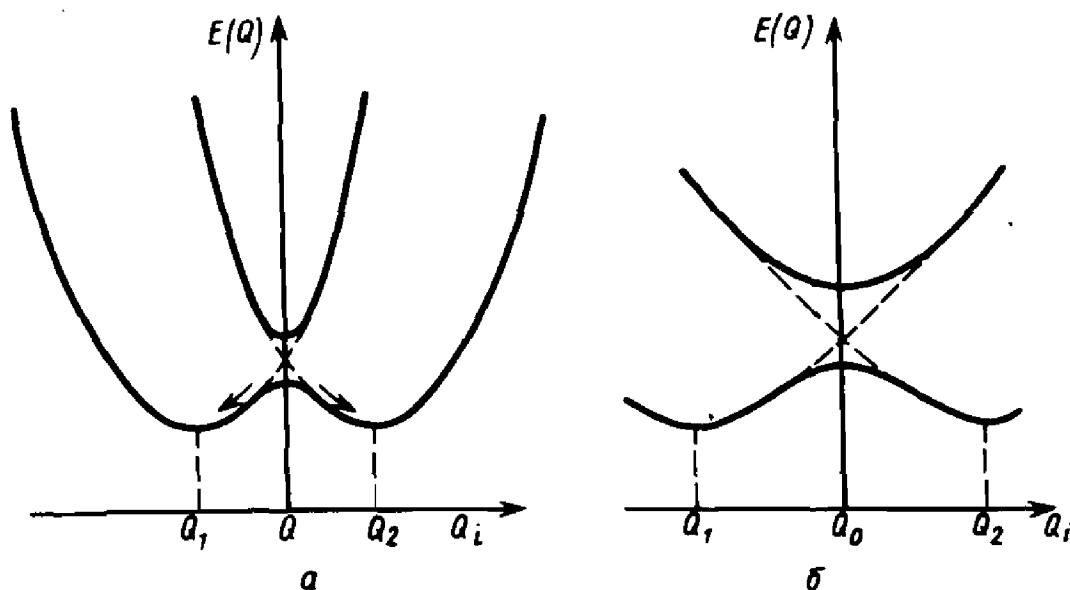


Рис. 5.15. Проявления эффектов Яна—Теллера:

a — первого порядка при пересечении адиабатических потенциалов в точке Q_0 (вырождение электронного состояния); *b* — второго порядка (псевдоэффекта) при сближении адиабатических потенциалов в точке Q_0 (избежание пересечения электронных термов одинаковой симметрии). Пунктирными линиями изображены поверхности без учета взаимодействия, сплошными — с учетом вибронного взаимодействия электронных уровней

сближении. Такое отталкивательное взаимодействие возникает, как было показано, лишь в случае определенных симметричных отношений между взаимодействующими электронными состояниями. Если их симметрия одинакова, то интеграл $\int \Psi_m \hat{H} \Psi_n d\tau$ в силу теоретико-групповых соображений отличен от нуля. Его величина тем больше и, следовательно, тем больше раздвижение уровней при их взаимодействии, чем больше перекрывание $\int \Psi_m \Psi_n d\tau$ между взаимодействующими состояниями. Этот принцип анализируется в разд. 9.2 на более простом примере двухорбитального взаимодействия.

Таким образом, можно сформулировать *правило непересечения* для электронных состояний одинаковой симметрии, обобщающее введенное выше правило непересечения энергетических уровней для орбиталей одинаковой симметрии (см. разд. 4.6).

Литература

- Берсукер И. Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. — М.: Наука, 1987. Гл. 1, 2.
 Мияки В. И., Симкин Б. Я., Минаев Р. М. Квантовая химия органических соединений. — М.: Химия. 1986. Гл. 1.
 Салем Л. Электроны в химических реакциях. — М.: Мир, 1985. Гл. 2, 5.

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Понятие симметрии играет важную роль во всех естественных науках. Свойствами симметрии обладают структуры многих молекул, ионов, образуемых ими реагирующих систем. Симметрия волновых функций точно соответствует свойствам симметрии ядерных конфигураций, и именно сферическая симметрия водородоподобного атома является причиной наличия одной s -, трех p -, пяти d -семи f -орбиталей и т. д., вырождения уровней π -МО в линейных молекулах, структурных искажений, вызываемых эффектом Яна-Теллера первого порядка, и пр. Зная свойства симметрии волновых функций различных электронных состояний, можно, не прибегая к прямым расчетам, определить возможность переходов от одного состояния в другое и получить тем самым представление о характере спектров молекул. По этим свойствам можно судить также об условиях (пространственной ориентации, типе возбуждения), в которых возможны или невозможны реакции между отдельными молекулами. Во всех случаях получаемая информация имеет качественный характер, однако она имеет принципиальное значение для целей классификации и выработки основных принципов.

Математической основой теории симметрии является теория групп, детальное рассмотрение которой выходит за пределы задач, поставленных в настоящей книге. В данной главе будут представлены лишь некоторые главные понятия, используемые в последующих разделах, нашедшие широкое приложение в структурной химии.

6.1. ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Молекулы могут обладать различными элементами симметрии (оси, плоскости, центры инверсии). *Операцией симметрии* молекулярной системы называют такое ее движение относительно соответствующего элемента симметрии, которое переводит молекулярную систему в новое положение, физически тождественное первоначальному. Возможны следующие операции симметрии.

1. Поворот относительно оси симметрии (например, oz) на угол $\varphi = 2\pi/n$. Обычно используемое обозначение для этой операции — C_n , где $n = 2\pi/\varphi$. Повороту относительно оси второго порядка ($\varphi = \pi$) соответствует операция C_2 и т. д.

2. Отражение в зеркальной плоскости (например, xy) σ_{xy} . Принятые обозначения для этой операции симметрии — σ_h (плоскость симметрии перпендикулярна оси C_n), σ_v (плоскость симметрии про-

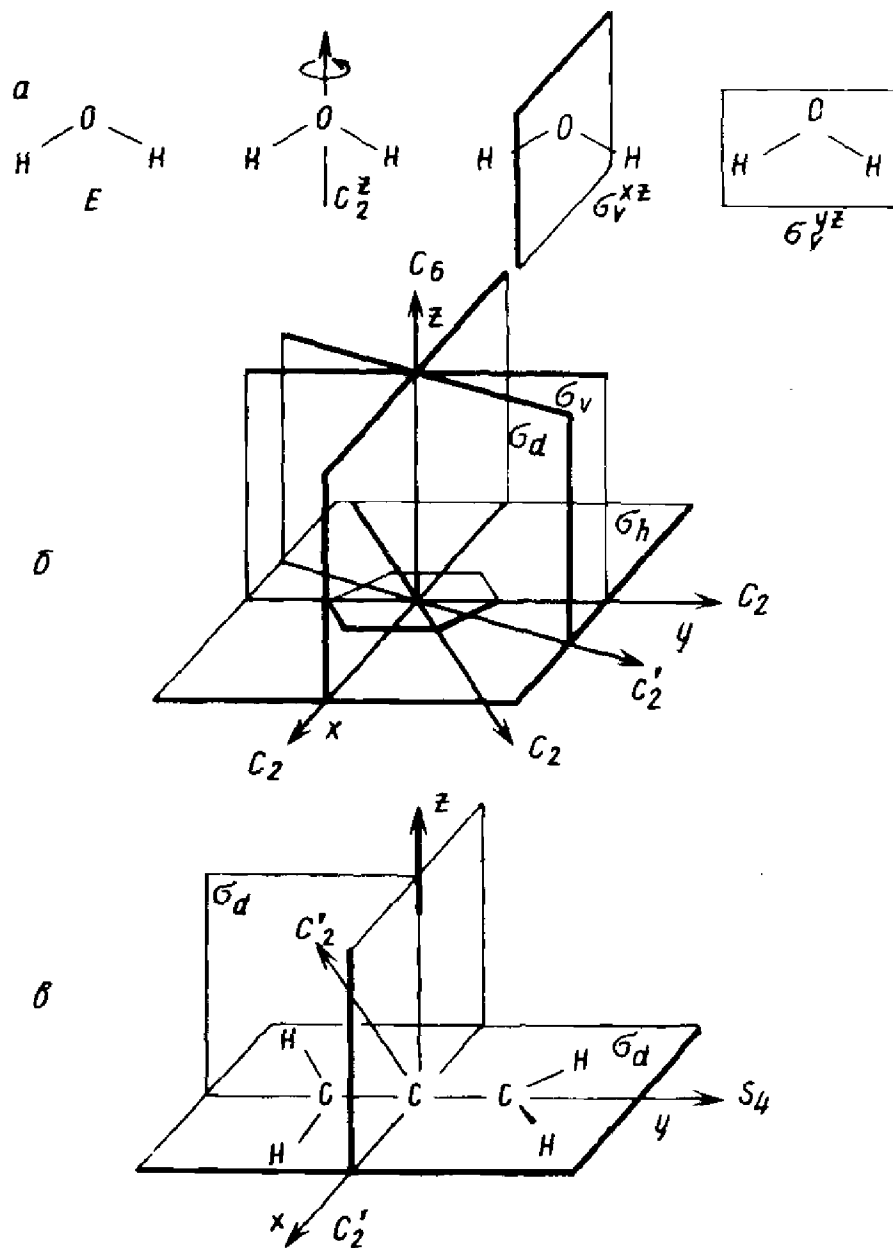


Рис. 6.1. Элементы симметрии молекул воды (а), бензола (б) и аллена (в)

ходит через ось c_n) и σ_d (плоскость симметрии делит пополам угол между двумя осями c_2 , перпендикулярными главной оси симметрии c_n).

3. Инверсия относительно некоторой точки $x - i_x$.

4. Тожественное преобразование E , оставляющее неизменным положение молекулы.

Все остальные операции симметрии представляют различные комбинации указанных выше операций. Особое значение имеет операция зеркально-поворотного преобразования S_n , включающая последовательно поворот по оси c_n и отражение в плоскости σ_h . Если учесть, что $S_1 \equiv \sigma_h$, то можно сформулировать симметричное условие для существования энантиомерных форм молекулы, т. е. прояв-

ления оптической активности. Таким условием является отсутствие в структуре молекулы любых зеркально-поворотных осей S_n ($n=1, 2, \dots$).

Рассмотрим результаты последовательного применения некоторых операций симметрии к молекуле бензола (рис. 6.1). Применяя два раза последовательно операцию i_0 , вернемся к исходному состоянию. Символически это записывается как результат умножения:

$$i_0 i_0 = E. \quad (6.1)$$

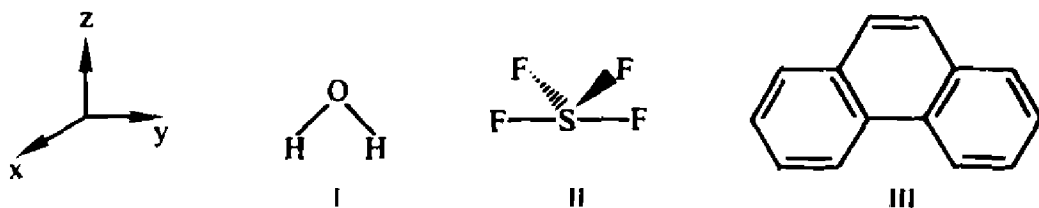
Легко проверить равенство

$$\sigma_{yz} \sigma_{xz} = C_6^3, \quad (6.2)$$

которое означает, что последовательное применение двух операций отражения эквивалентно трехкратному повороту на угол $2\pi/6$. Таким образом, последовательное применение операций симметрии эквивалентно другой операции симметрии на этой же структуре.

6.2. ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ СИММЕТРИИ

Каждая молекула может быть охарактеризована присущими ей структуре операциями симметрии. Полный набор этих операций, включающий обязательно тождественную операцию E , составляет группу. Например, для молекулы воды I группу симметрии образуют операции E , C_2 , σ_v^{xz} , σ_v^{yz} (см. рис. 6.1):



Те же самые операции симметрии могут быть выполнены на молекулах совершенно других классов, например тетрафторида серы II, фенантрена III. При их осуществлении одна точка в каждой молекуле (центр масс) не изменяет своего положения. Поэтому группы симметрии молекул называют *точечными группами*. Молекулы I—III принадлежат к одной точечной группе C_{2v} (см. далее).

Можно сформулировать математические требования, которым должно удовлетворять множество элементов $A, B, C, \dots$, составляющих группу, в частности операции симметрии.

1. Произведение двух элементов множества дает также один из элементов множества

$$AB = C. \quad (6.3)$$

2. Для произведения трех элементов выполняется закон ассоциативности

$$ABC = A(BC) = (AB)C. \quad (6.4)$$

3. Во множестве существует единичный элемент E , обладающий свойствами тождественного преобразования

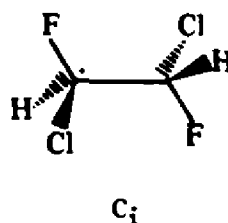
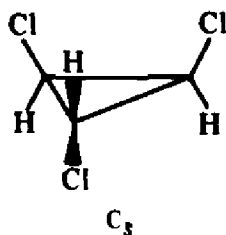
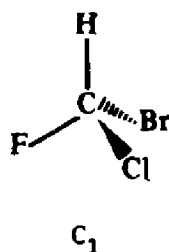
$$EA = AE = A \quad (6.5)$$

для любого элемента A из множества.

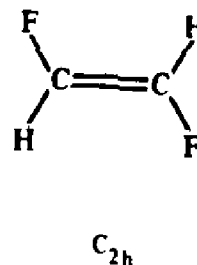
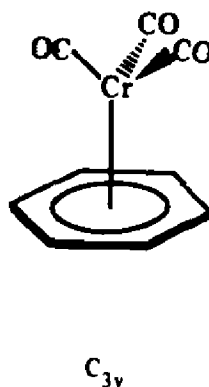
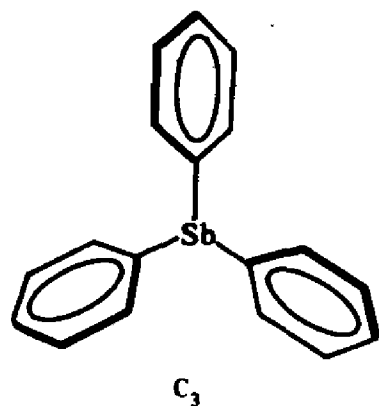
4. Для любого элемента A данного множества всегда существует обратный ему элемент

$$AA^{-1} = E. \quad (6.6)$$

Точечные группы молекулярных структур можно подразделить на четыре основных типа. К первому из них относятся группы структур, не содержащих осей вращения выше первого порядка, — группы C_1 , C_s , C_i^* . К группе C_1 , единственным элементом которой служит операция тождества E , принадлежат все асимметричные структуры. Группа C_s имеет в качестве элемента симметрии плоскость $\sigma = s_1$, а группа C_i — центр инверсии $i = s_2$:

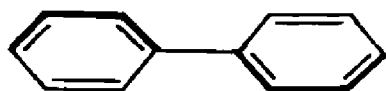


Ко второму типу принадлежат группы, содержащие только одну поворотную ось более высокого порядка, чем первый, — группы C_n , S_n , C_{nv} , C_{nh} :

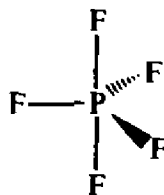


*В химии для обозначения групп используют номенклатуру Шенфлиса. Заглавные буквы C , D , T , O обозначают соответственно циклические, диэдрические, тетраэдрические, октаэдрические группы. Нижний индекс указывает главный элемент симметрии.

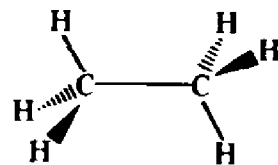
Третий тип составляют диэдрические группы, содержащие главную ось n -го порядка и n осей второго порядка, перпендикулярных главной оси, — группы D_n , D_{nh} , D_{nd} .



D_2

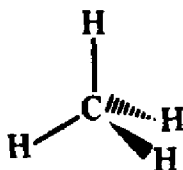


D_{3h}

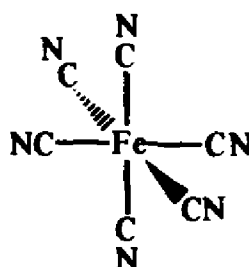


D_{3d}

Четвертый тип, к которому принадлежат группы высшей симметрии, включает группы, содержащие несколько поворотных осей более высоких порядков, чем второй, — группы T_d , T , T_h (тетраэдрические); O_h , O (октаэдрические), I , I_h (икосаэдрические), $R(3)$ и $R_h(3)$ (сферические):



T_d



O_h

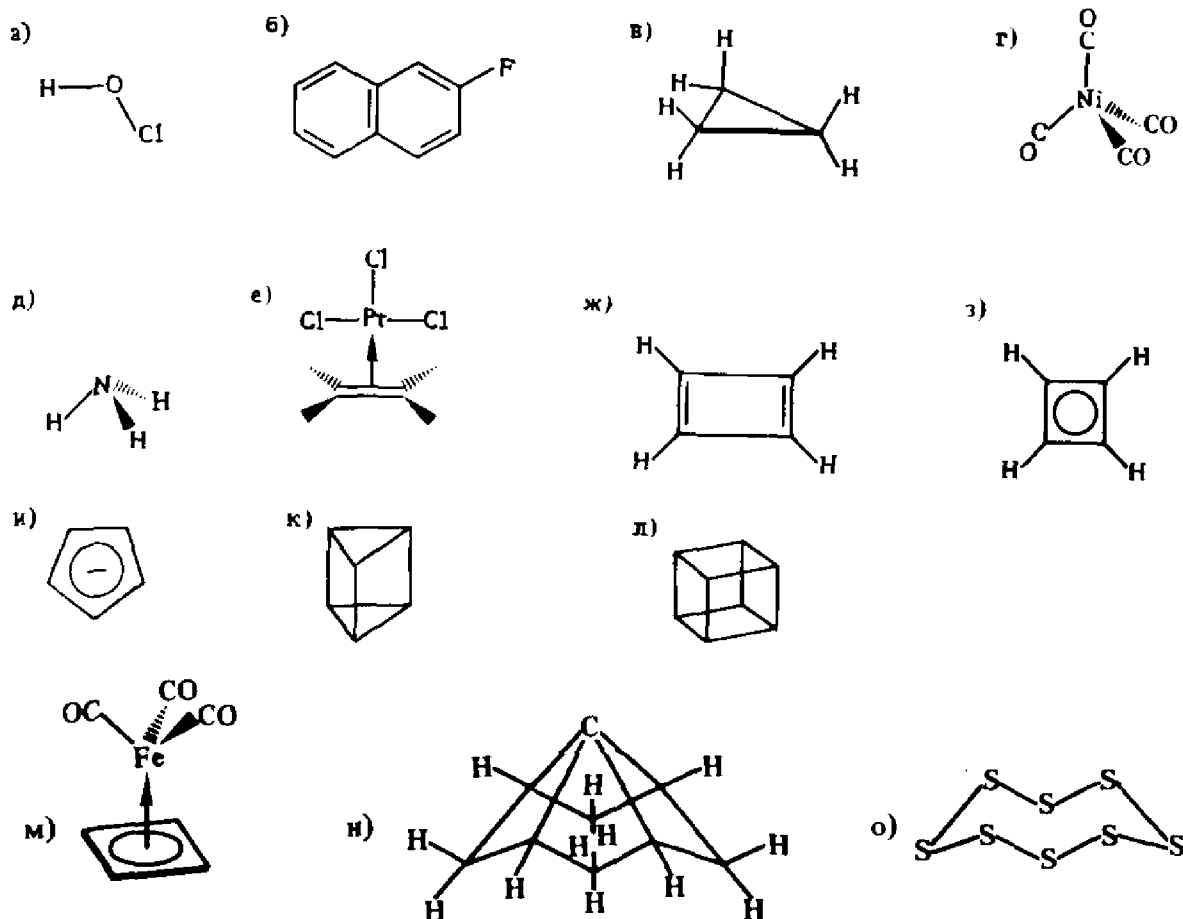
7^4-

Процедура отнесения некоторой структуры к определенной точечной группе состоит в выявлении типа группы и дальнейшей спецификации операций симметрии, выполняемых на этой структуре (см. указания к задаче 6.3).

Задача 6.1. Множество состоит из двух элементов: единичного E и элемента A . Ввести в этом множестве операцию умножения так, чтобы оно стало группой.

Задача 6.2. Множество состоит из четырех элементов: E , A , B , C ; E — единичный элемент. Ввести операцию группового умножения.

Задача 6.3. Определить точечные группы симметрии следующих молекул:



6.3. ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

Каждому элементу симметрии точечной группы можно сопоставить матрицу, выбранную таким образом, чтобы операции между отдельными матрицами удовлетворяли требованиям (6.3) — (6.6) и, следовательно, соответствовали операциям симметрии. Набор матриц для всех операций симметрии образует *представление группы* Γ . Существует бесконечно большое число таких наборов, связанных друг с другом эквивалентными преобразованиями (*приводимые представления*). Особое значение имеют *неприводимые представления*, к которым относятся такие матричные представления, которые не приводятся эквивалентным преобразованием к блок-диагональному виду.

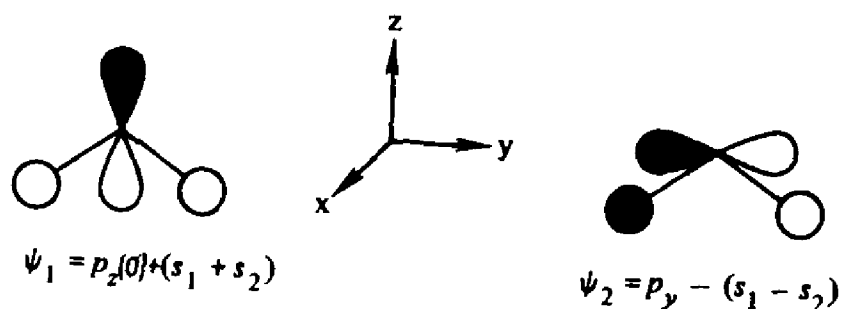
Все необходимые сведения о свойствах определенной группы симметрии содержатся в наборах матриц, образующих неприводимые представления группы. Эту информацию можно представить в наиболее сжатой форме, вводя определение характеров элементов группы. *Характером* $\chi^{(R)}$ операции симметрии R точечной группы

симметрии, которому соответствует матрица $|R|$, называют следом (Trace) или суммой диагональных элементов этой матрицы:

$$\chi^{(R)} = \text{Tr } |R| = \sum_{k=1}^m r_{kk}. \quad (6.7)$$

Характеры (следы) матриц остаются постоянными при всех эквивалентных преобразованиях. Они определяют результаты действия операций симметрии на базисные функции молекулы, принадлежащей данной группе симметрии.

Рассмотрим, например, какие наборы характеров (неприводимые представления) соответствуют двум связывающим МО молекулы воды, образованным $2p_z$ - и $2p_y$ -АО кислорода и $1s$ -АО атома водорода (см. разд. 10.1.1):



Применяя операции симметрии, определенные на рис. 6.1, а, получим

$$E\Psi_1 = \Psi_1; \quad c_2^z \Psi_1 = \Psi_1; \quad \sigma_v^{xz} \Psi_1 = \Psi_1; \quad \sigma_v^{yz} \Psi_1 = \Psi_1$$

и соответствующее неприводимое представление, т. е. ряд характеров (1, 1, 1, 1).

Аналогично, для орбитали Ψ_2

$$E\Psi_2 = \Psi_2; \quad c_2^z \Psi_2 = -\Psi_2; \quad \sigma_v^{xz} \Psi_2 = -\Psi_2; \quad \sigma_v^{yz} \Psi_2 = \Psi_2$$

и неприводимое представление (1, -1, -1, 1). В общем виде можно записать

$$R\Psi = \chi_i^{(R)} \Psi, \quad (6.8)$$

где оператор R обозначает операцию симметрии, а $\chi_i^{(R)}$ — характер i -го неприводимого представления.

Полные наборы неприводимых представлений групп содержат таблицы характеров. Таблица характеров группы C_{2v} дана в табл.

Таблица 6.1. Таблица характеров группы C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y	
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

Принятые обозначения неприводимых представлений приведены в первой колонке; симметричные по отношению к главной поворотной оси обозначают через A , а антисимметричные — B . В случае диэдрической группы D_{2h} символ A присваивают лишь неприводимым представлениям, симметричным по отношению ко всем трем осям C_2 . Нижние индексы соответствуют симметрии (индекс 1) или антисимметрии (индекс 2) по отношению к плоскости, проходящей через главную ось. Полносимметричное представление всегда обозначают как A_1 . Из табл. 6.1 следует, что функции Ψ_1 и Ψ_2 молекулы воды преобразуются по неприводимым представлениям a_1 и b_2^* точечной группы C_{2v} .

В точечных группах, включающих центр инверсии, добавляются индексы g (симметрия по отношению к центру инверсии) и u (антисимметрия). Если необходимо указать свойства симметрии по отношению к плоскости σ_h , добавляют верхний индекс — штрих (симметричный) или два штриха (антисимметричный). Вырожденные неприводимые представления обозначают буквами E (двойное вырождение) и T (тройное вырождение) (см. разд. 6.5).

Последняя колонка в табл. 6.1 характеров включает некоторые важные функции, которые преобразуются по неприводимым представлениям данной группы. Символы x, y, z представляют координаты; R_x, R_y, R_z — вращения относительно соответствующих осей.

Задача 6.4. Покажите на примере группы C_{2v} , что ряд p -АО преобразуется по тем же неприводимым представлениям группы, что и соответствующие координаты.

*Обозначение Р. Малликена для неприводимых представлений. Для орбиталей обычно применяются обозначения со строчными буквами a, b, e, t . Для состояний используют прописные буквы A, B, E, T .

Таблица 6.2. Характеристики неприводимых представлений некоторых точечных групп симметрии

C_2	E	C_2									
A	1	1	Z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy							
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz							
$S_2 \equiv C_i$	E	i									
A_y	1	1	R_x, R_y, R_z	Все							
A_y	1	-1	x, y, z	функции							
C_{2h}	E	C_2	i	σ_h							
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy					
A_u	1	1	-1	-1	z						
B_g	1	-1	1	-1	R_y	xz, yz					
B_u	1	-1	-1	1	x, y						
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_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					
D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_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_z
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

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3^2 = 2C_3$	$C_6^3 = C_3$	$3C_2$	$3C_2'$	σ_h	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_2 = i$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	R_z
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	z
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	-2	0	0	-1	1	2	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	-2	(x, y)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	2	$(x^2 - y^2, xy)$
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	0	0	1	1	-2	

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	$(x, y) (R_x, R_y) (x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(x, y)$	$\sigma(x, z)$	$\sigma(y, z)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z, xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y, xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x, yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y) $(x^2 - y^2, xy)$
A'_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A'_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	2	1	0	(R_x, R_y)

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
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	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	$(x^2 - y^2)$ $(2x^2 - y^2 - z^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	3	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	(xy, 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	
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
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	

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z xy
E	2	0	-2	0	0	$(xy) (R_x, R_y) (xz, yz)$

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	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	1	-1	-1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

В табл. 6.2 приведены характеры некоторых часто встречающихся точечных групп симметрии. Более полные таблицы имеются в приводимых в конце главы источниках.

6.4. СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ

Рассмотрим, как используется знание характеров групп для построения симметризованных орбиталей молекул, т. е. орбиталей, преобразующихся по неприводимым представлениям точечной группы молекулы. Возьмем в качестве примера построение симметризованных π -МО молекулы нафталина из p_z -АО атомов углерода. Эта молекула обладает симметрией D_{2h} . Однако для простоты исключим из рассмотрения плоскость σ_h , которая является обязательным элементом для всех π -сопряженных систем. В этом случае молекуле можно приписать C_{2v} -симметрию (рис. 6.2).

В соответствии с (6.8) можно, опуская условие нормировки, записать следующее выражение для симметризованной МО $\varphi(i)$ i -го неприводимого представления:

$$\varphi(i) = \sum_R \chi_i^{(R)} RP, \quad (6.9)$$

где P — одна из орбиталей первоначального базиса. Суммирование происходит по всем операциям симметрии R данной точечной группы.

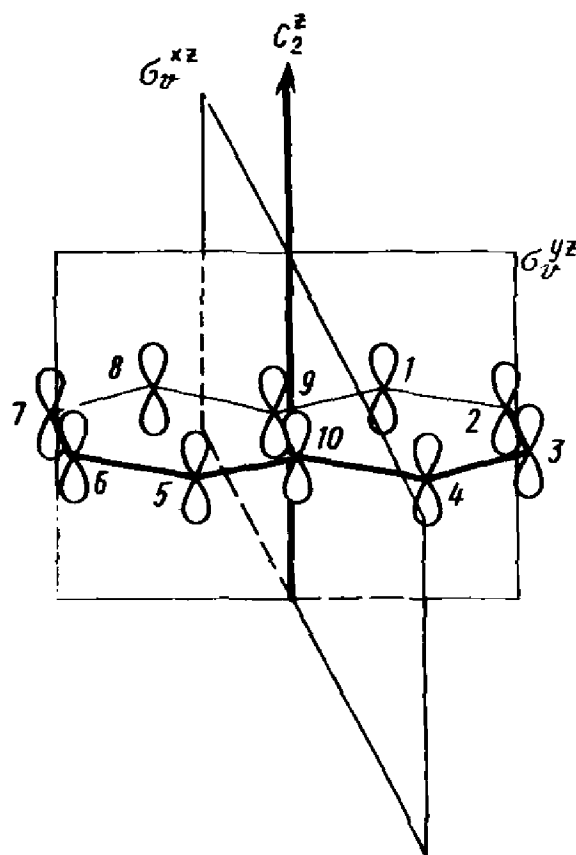


Рис. 6.2. Элементы симметрии молекул нафталина в точечной группе C_{2v}

Пользуясь табл. 6.1 и выбрав орбиталь P_1 атома углерода найдем симметризованную π -МО, преобразующуюся по неприводимому представлению A_1 :

$$\varphi_1(a_1) = \chi_{A_1}^{(E)} EP_1 + \chi_{A_1}^{(C_2)} C_2P_1 + \chi_{A_1}^{(\sigma_v^{xz})} \sigma_v^{xz}P_1 + \chi_{A_1}^{(\sigma_v^{yz})} \sigma_v^{yz}P_1.$$

Так как $EP_1 = P_1$; $C_2P_1 = P_5$; $\sigma_v^{xz}P_1 = P_8$ и $\sigma_v^{yz}P_1 = P_4$, то после нормировки приходим к симметризованной МО a_1 -типа:

$$\varphi_1(a_1) = \frac{1}{2}(P_1 + P_4 + P_5 + P_8).$$

Следуя той же схеме и выбрав для рассмотрения операций симметрии орбиталь P_2 , найдем следующую МО, преобразующуюся по неприводимому представлению A_1 :

$$\varphi_2(a_1) = \frac{1}{2}(P_2 + P_3 + P_6 + P_7).$$

Преобразование (6.9) с выбором в качестве начальных P_3, P_4, P_8 АО будет давать те же самые симметризованные МО a_1 -типа. Однако при задании начальной АО P_9 получим третью и последнюю π -МО нафталина, преобразующуюся по неприводимым представлениям точечной группы C_{2v} :

$$\varphi_3(a_1) = \frac{\sqrt{2}}{2}(P_9 + P_{10}).$$

Последовательно подставляя в формулу (6.8) все АО P_k ($k = 1 \div 10$) и варьируя все неприводимые представления (i) точечной группы C_{2v} , после нормирования получим весь набор симметризованных π -МО молекулы нафталина. Они представлены в табл. 6.3.

6.5. ВЫРОЖДЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Каждая точечная группа симметрии, содержащая оси вращения выше второго порядка, имеет вырожденные представления, которые, согласно Малликену, обозначают: E (следует отличать от обозначения тождественного преобразования) — для двукратно вырожденного представления; T — для трехкратно вырожденного представления. Примеры таких групп даны в серии табл. 6.2. В этих группах операции симметрии сведены в классы операций, имеющих

Таблица 6.3. Симметризованные π -МО молекулы нафталина, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы C_{2v}

A_1	A_2
$\varphi_1 = \frac{1}{2}(P_1 + P_4 + P_5 + P_8)$	$\varphi_4 = \frac{1}{2}(P_1 - P_4 + P_5 - P_8)$
$\varphi_2 = \frac{1}{2}(P_2 + P_3 + P_6 + P_7)$	$\varphi_5 = \frac{1}{2}(P_2 - P_3 + P_6 - P_7)$
$\varphi_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}(P_9 + P_{10})$	
B_1	B_2
$\varphi_6 = \frac{1}{2}(P_1 - P_4 - P_5 + P_8)$	$\varphi_9 = \frac{1}{2}(P_1 + P_4 - P_5 - P_8)$
$\varphi_7 = \frac{1}{2}(P_2 - P_3 - P_6 + P_7)$	$\varphi_{10} = \frac{1}{2}(P_2 + P_3 - P_6 - P_7)$
$\varphi_8 = \frac{\sqrt{2}}{2}(P_9 - P_{10})$	

Задача 6.5. Получить все симметризованные π -МО молекулы нафталина.

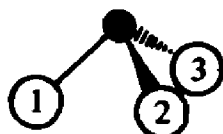
Задача 6.6. Получить симметризованные комбинации s -АО молекулы H_4 .

Четыре атома водорода расположены в вершинах прямоугольника с симметрией D_{2h} .

одинаковые характеры во всех неприводимых представлениях. Так, в точечных группах C_{3v} , D_h операции C_3 и $C_3^2 = C_3 C_3$ объединены в общий класс операций и обозначаются $2C_3$, так же как три σ_v плоскости в группе C_{3v} и две σ , плоскости в группе D_{3h} представляются классами операции $3\sigma_v$ и $2\sigma_v$ соответственно.

Для вырожденных представлений сохраняются все правила, ко-

которые используют в случае невырожденных представлений. Однако применение соотношений (6.8), (6.9) для произведения с их помощью симметризованных орбиталей имеет важную специфику. Рассмотрим, например, орбитали, образуемые в молекулах NH_3 , PH_3 комбинациями трех s -АО атомов водорода. Из трех базисных АО можно, очевидно, получить не более трех симметризованных орбиталей:



Выбрав в качестве пробной орбиталь S_1 , следуя процедуре, описанной в предыдущем разделе, получим для орбитали a_1 -типа

$$\varphi(a_1) = S_1 + S_2 + S_3 + S_1 + S_2 + S_3 = 2(S_1 + S_2 + S_3),$$

т. е. в нормированном виде

$$\varphi(a_1) = \frac{\sqrt{3}}{3}(S_1 + S_2 + S_3).$$

Проблема возникает при генерировании симметризованных МО, преобразующихся по вырожденному e -представлению. Начиная процесс последовательно с s_1 , s_2 , s_3 -АО, получаем для двукратно вырожденного представления три различающихся орбитали, т. е. на одну больше, чем возможно:

$$(S_1) \quad \varphi_1(e) = 2S_1 - S_2 - S_3,$$

$$(S_2) \quad \varphi_2(e) = 2S_2 - S_3 - S_1,$$

$$(S_3) \quad \varphi_3(e) = 2S_3 - S_1 - S_2.$$

Выход из этого положения состоит в применении процедуры, известной под названием ортогонализации Шмидта. Конечный результат состоит в том, что орбиталь $\varphi_1(e)$ и орбиталь

$$\varphi_1'(e) = S_2 - S_3,$$

получаемая при определенной комбинации орбиталей $\varphi_1(e)$, $\varphi_2(e)$ и $\varphi_3(e)$, удовлетворяют требованию взаимной ортогональности и соответствуют свойствам двукратно вырожденного представления E . Также любая линейная комбинация симметризованных орбиталей $\varphi_1'(e)$ и $\varphi_1(e)$ является подходящим решением*.

*Квантово-химический расчет может быть выполнен как в симметризованном, так и в несимметризованном базисах. В последнем случае симметрия восстанавливается в конце расчета.

Задача 6.7. Проверить отсутствие ортогональности орбиталей $\varphi_1(e)$, $\varphi_2(e)$, $\varphi_3(e)$ и ортогональность орбиталей $\varphi_1(e)$, $\varphi_1'(e)$. Рассчитайте нормировочные множители для этих орбиталей.

6.6. ПРЯМОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ

Для многих задач теории строения молекул важно знать, каковы свойства симметрии произведения двух функций f_A , f_B , если известны свойства симметрии каждой из них. В теоретико-групповых терминах это означает, что необходимо найти матричное представление Γ_D данного произведения функций исходя из неприводимых представлений Γ_A и Γ_B последних, т. е. вычислить прямое произведение:

$$\Gamma_D = \Gamma_A \times \Gamma_B. \quad (6.10)$$

Характер представления, являющегося прямым произведением двух представлений, равен произведению характеров исходных представлений:

$$\chi_D^{(R)} = \chi_A^{(R)} \chi_B^{(R)}. \quad (6.11)$$

Определим теперь симметрию волновой функции $\Psi_1 \Psi_2$, где Ψ_1 и Ψ_2 — две МО молекулы воды (или любой другой молекулы типа АН_2), преобразующиеся, как было показано ранее, по представлениям a_1 и b_2 группы C_{2v} :

C_{2v}	E	C_2	σ_v^x	σ_v^y
a_1	1	1	1	1
b_2	1	-1	-1	1
$a_1 \times b_2 = a_1$	1	-1	-1	1

(6.12)

Из данных (6.12) следует, что $a_1 \times b_2 = b_2$, т. е. если в (6.10) одно из представлений, например Γ_A , является полносимметричным, то прямое произведение Γ_D имеет такое же представление, как Γ_B .

Рассмотрим прямое произведение $b_1 \times b_2$. Сравнивая результат (6.12) с таблицей характеров группы C_{2v} (см. табл. 6.2), видим, что $b_1 \times b_2 = a_2$:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
b_1	1	-1	1	-1
b_2	1	-1	-1	1
$b_1 \times b_2 = a_2$	1	1	-1	-1

(6.1)

Получим теперь таким же способом представления для прямых произведений $b_1 \times b_1$, $a_2 \times a_2$, $b_2 \times b_2$. Во всех случаях, как легко убедиться, результатом будет полносимметричное представление a_1 . Этот результат важен при определении свойств симметрии электронных состояний, т. е. волновых функций, строящихся из функций отдельных МО: $\Psi = (\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 \dots (\varphi_n)^k (\varphi_m)^l$. Прямое произведение представлений функций φ_n всех заполненных электронами МО даст представление Γ_Ψ . В силу свойств ассоциативности (6.4) ясно, что представление Γ_Ψ будет определяться прямым произведением $\Gamma_{\varphi_n} \times \Gamma_{\varphi_m}$, так как парные произведения — типа $\Gamma_{\varphi_i} \times \Gamma_{\varphi_i} = a_1$.

Задача 6.8. Определите функции состояний $\Psi = (\varphi_1)^2 \dots (\varphi_n)^k (\varphi_m)^l$ для молекулы (иона) C_{2v} симметрии с МО φ_n и φ_m соответственно симметрии b_1 и b_2 для всех случаев заполнения $k, l = 0, 1, 2$.

Прямое произведение двух представлений (6.10) не обязательно является неприводимым представлением. Рассмотрим, например, прямые произведения некоторых представлений группы C_{4v} :

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
$B_1 \times E = E$	2	-2	0	0	0
$A_2 \times E \times B_2 = E$	2	-2	0	0	0
$E \times E = E^2$	4	4	0	0	0

(6.14)

Если прямые произведения $B_1 \times E$, $A_2 \times E \times B_2$ дают неприводимые представления, то E^2 является приводимым представлением. Так как характеры — не что иное, как след матриц, то к ним и к представлениям в целом применим закон сложения:

$$\Gamma_B = \Gamma_{B_1} + \Gamma_{B_2} + \Gamma_{B_3} + \dots + \Gamma_{B_k}, \quad (6.15)$$

причем сумма размерностей представлений Γ_{B_1} , $\Gamma_{B_2} \dots \Gamma_{B_k}$ должна быть равна размерности исходного представления Γ_B .

Исходя из (6.15), можно, пользуясь таблицей характеров (6.14), отыскать подходящее разложение прямого произведения E^2 на неприводимые представления:

$$E \times E = E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

В табл. 6.4 дана сводка общих правил для определения неприводимых представлений прямых произведений.

Таблица 6.4. Правила умножения неприводимых представлений

Общие правила:

$$A \times A = A; B \times B = A; A \times B = B; A \times E = E; B \times E = E;$$

$$A \times T = T; B \times T = T;$$

$$g \times g = g; u \times u = g; u \times y = u;$$

$$' \times ' = ' ; '' \times '' = ' ; ' \times '' = '' ;$$

$$A \times E_1 = E_1; A \times E_2 = E_2; B \times E_1 = E_2; B \times E_2 = E_1.$$

Правила для индексов представлений A или B :

$$1 \times 1 = 1; 2 \times 2 = 1; 1 \times 2 = 2,$$

кроме групп D_2 и D_{2h} , где $1 \times 2 = 3; 2 \times 3 = 1; 1 \times 3 = 2$.

Правила для дважды вырожденных представлений:

для групп $C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}, C_6, C_{6v}, D_6, D_{6h}, S_6, O, O_h, T, T_d, T_h$

$$E \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + A_2 + E_2,$$

$$E_1 \times E_2 = B_1 + B_2 + E_1$$

для групп $C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_{2d}, D_4, S_4$

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

Правила для трижды вырожденных представлений для групп T_d, O, O_h :

$$E \times T_1 = E \times T_2 = T_1 + T_2,$$

$$T_1 \times T_1 = T_2 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2,$$

$$T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2.$$

Знание свойств симметрии прямых произведений очень полезно для качественного анализа многих задач теории строения молекул, требующих оценки интегралов вида

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j d\tau \quad (6.16)$$

или

$$M_{ij} = \int \varphi_i M \varphi_j d\tau, \quad (6.17)$$

где M — любой квантово-механический оператор; φ_i — функции МО или электронных состояний.

Подобно тому как интегралы $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx$ не равны нулю лишь в том случае, если функция $f(x)$ — четная, т. е. $f(x) = f(-x)$, интегралы (6.16), (6.17) не равны нулю лишь если подынтегральному выражению отвечает полносимметричное (a_1) неприводимое представление группы симметрии молекулы или приводимое представление, содержащее полносимметричное неприводимое представление.

Для интегралов (6.16) неравенство нулю будет достигаться, если волновые функции φ_i и φ_j принадлежат к одному и тому же неприводимому представлению группы симметрии молекулы. Интегралы (6.17) отличны от нуля в случае, если выполняется соотношение

$$\Gamma_i \times \Gamma_j \supset \Gamma_M, \quad (6.18)$$

т. е. в прямом произведении представлений Γ_i и Γ_j , по которым преобразуются функции φ_i и φ_j , содержится представление, по которому преобразуется оператор M .

Многим важным квантово-механическим операторам соответствуют полносимметричные представления в любой группе симметрии. Такими свойствами обладают оператор Гамильтона $\hat{H}$ и его производные $\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial Q}\right)$, $\left(\frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial Q^2}\right)$ (см. разд. 5.7.2). Следовательно, в этом случае, чтобы интеграл (6.17) был отличен от нуля, функции φ_i и φ_j должны принадлежать к одному и тому же неприводимому представлению группы или в прямом произведении их представлений $\Gamma_i \times \Gamma_j$ должно содержаться полносимметричное представление.

Литература

Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.

Подробное рассмотрение метода ППП и его применения к расчету свойств основных состояний сопряженных молекул.

Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1977. Гл. 3.

Подробное обсуждение сопряженных систем с качественных позиций теории возмущений. Большое число полезных упражнений.

Костиков Р. Р., Беспалов В. Я. Основы теоретической органической химии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Гл. 3.

Основные особенности строения π -электронных систем рассмотрены в рамках методов МОХ и ЛПП.

Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. — М.: Мир, 1963.

Ясное описание метода Хюккеля и иллюстрация его на детально разобранных примерах.

Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. — М.: Мир, 1965.

Хорошее и полное изложение метода Хюккеля и его приложений к различным проблемам органической химии.

Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. — М.: Мир, 1983.

Учебное пособие по теории групп и ее применению в химии и квантовой механике. Рассмотрены группы симметрии жестких молекул.

Хейнштрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. — М.: Мир, 1968.

Полное математическое изложение основ и аппарата теории групп, иллюстрируемое многочисленными хорошо подобранными примерами. Особое внимание уделено электронным спектрам.

Cotton F. A. Chemical Applications of Group Theory. New York: J. Wiley. 1971.

Используя в самой сжатой форме необходимый математический аппарат, автор — известный специалист в области химии металлоорганических и комплексных соединений — просто и наглядно излагает применение теории групп в задачах построения гибридных орбиталей, симметризованных МО комплексов сопряженных органических молекул, а также анализа колебательных спектров.

ГЛАВА 7

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Все расчеты многоатомных молекул основаны на приближенных решениях уравнения Шрёдингера (4.3). Практика предъявляет два главных требования к уровню приближения и выбору расчетной схемы. Это, во-первых, достаточное соответствие результатов расчета результатам эксперимента и, во-вторых, достаточная экономичность расчетов, т. е. разумные затраты времени при выполнении их на быстродействующих ЭВМ. Из двух основных теорий химической связи — метода валентных связей и метода молекулярных орбиталей — последний имеет значительные преимущества при реализации на ЭВМ. Поэтому все основные расчетные методы современной квантовой химии используют приближение МО в форме схемы ЛКАО МО Хартри—Фока—Рутаана (см. разд. 4.3.3). В рамках этой схемы возможны как дополнительные усовершенствования расчетной модели (учет эффектов электронной кор-

реляции), так и значительные упрощения, позволяющие на несколько порядков снижать затраты времени ЭВМ.

Вопрос о том, какой уровень приближения следует выбрать для решения той или иной задачи, решается в прямой зависимости от характера последней. Большая часть задач теоретической химии носит качественный характер, и ответы на них могут быть получены при помощи весьма простых расчетов, воспроизводящих лишь самые главные свойства волновых функций (узловые характеристики и порядок энергетических уровней граничных МО). Другая часть задач требует точной количественной оценки какого-либо одного или нескольких структурных и физических параметров (теплоты образования, электронного спектра поглощения и т. д.), тогда и остальные свойства молекулы могут быть оценены менее точно. Обе эти группы задач, как правило, целесообразно решать, используя так называемые полуэмпирические методы квантовой химии, в которых вычисления ряда интегралов в уравнениях (4.62) заменяются подстановкой эмпирических параметров, а большей частью этих интегралов вообще пренебрегают. Некоторые современные полуэмпирические методы обладают достаточно большой гибкостью, т. е. параметризованы таким образом, что позволяют с хорошей точностью предсказывать целый ряд свойств основных и возбужденных электронных состояний молекул при довольно малых затратах машинного времени.

Неэмпирические (от лат. *ab initio* — сначала) расчеты основаны на точном решении уравнений (4.3), которые не включают никаких экспериментальных параметров, кроме фундаментальных физических постоянных. Затраты времени ЭВМ при выполнении неэмпирических расчетов даже с использованием минимального базиса АО значительно выше (см. табл. 4.3), чем для полуэмпирических методов, и быстро растут с увеличением размеров базиса АО (см. разд. 4.3.3). Благодаря быстрому прогрессу технических возможностей современных ЭВМ область приложений неэмпирических расчетов непрерывно расширяется. В современной теоретической химии неэмпирические расчеты молекул становятся постепенно общедоступными.

Одно из особенно важных достоинств неэмпирических схем расчета состоит в том, что легко установить их строгую иерархию, основанную на сопоставлении получаемых с их помощью значений полной энергии. Свойство вариационности неэмпирических методов дает возможность, улучшая постепенно форму искомой волновой функции, приближаться к результату, достигаемому вначале в хартри-фоковском пределе, а затем к результату, достигаемому точным решением уравнения Шрёдингера. Поскольку каждый шаг на этом пути сопряжен с быстрым нарастанием затрат машинного времени, исследователь останавливается на расчетной схеме той или иной степени сложности, обеспечивающей должный компромисс между желаемым уровнем точности решения и затратами машинного времени. Практика расчетов выработала определенные критерии для

выбора подходящих при решении различных задач приближений неэмпирических расчетов, а также соответствующих полуэмпирических методов.

7.2. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Неэмпирические методы расчета необходимы для следующих главных целей: во-первых, для выяснения, насколько хорошо установленные экспериментальные факты описываются теорией, т. е. для установления пределов теории; во-вторых, для расчета свойств молекулярных структур или эффектов, которые затруднительно или невозможно (переходные состояния реакций) определить экспериментально; в-третьих, для обоснования и развития различных полуэмпирических схем расчета.

При использовании метода Хартри—Фока—Рутаана главной характеристикой расчетной модели является выбор базиса орбиталей. Чем полнее этот базис, тем точнее воспроизводится полная энергия молекулы. Однако способность расчета предсказывать другие молекулярные свойства не всегда монотонно зависит от выбранного базиса и учета корреляционных эффектов. Наглядный пример — расчет дипольного момента (μ) молекулы воды: при минимальном базисе $\mu = 1,82$ D, в расширенном почти до хартри-фоковского предела базисе $\mu = 2,57$ D, в расширенном базисе с наложением конфигурационного взаимодействия $\mu = 1,99$ D, в эксперименте $\mu = 1,85$ D. Аналогичные примеры можно найти и для некоторых других характеристик. Важно знать, какие ряды базисных орбиталей следует использовать для получения надежных результатов в расчетах различных характеристик молекул.

7.2.1. Базисные ряды атомных орбиталей

Простейший уровень неэмпирических (а также полуэмпирических всевалентных расчетов) — использование минимального базиса АО (см. разд. 4.3.5). Существенное улучшение точности расчета достигается при переходе к базису дубль-зета (DZ). Важно отметить, что, если в случае минимального базиса NG-типа даже при больших значениях N не достигается уровень точности минимального базиса STO, применение валентно-расщепленных базисов GTO-M-NPG позволяет превзойти уровень слэтеровского DZ-базиса.

Распространенными базисами GTO, соответствующими расширенным базисам STO с включением поляризационных функций, являются базисы типа 6-31G* и 6-31G** (одна звездочка означает добавление поляризационной d -GTO к каждой p -функции, две звездочки — добавление, кроме того, p -GTO к $1s$ -орбиталям атомов водорода). Переход от минимального базиса типа STO-3G к расширенному базису с включением поляризационной функции типа

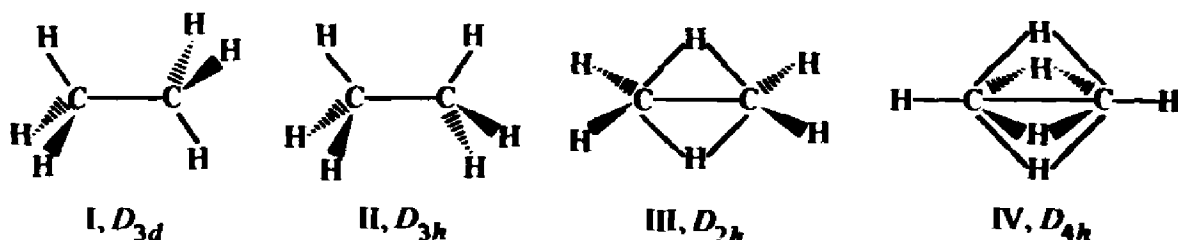
6-31G* приводит к ~ 10 —20-кратному увеличению затрат машинного времени, необходимого для расчета.

Таблица 7.1. Полные энергии (а. е.) изомеров этана по данным неэмпирических расчетов

Структура	STO-3G	4-31G	6-31G*	6-31G**	MP2/6-31G
I, D_{3d}	-78,30618	-79,11593	-79,22876	-79,23823	-79,49451
II, D_{3h}	-78,30160	-78,11151	-79,22240	-79,23321	-79,48937
III, D_{2h}	-77,96889	-78,85466	-78,97031	-78,98786	-79,25712
IV, D_{4h}	-77,30344	-78,32567	-78,45215	-78,49100	-78,79737

Приведенные в табл. 7.1 данные расчетов полных энергий этана в устойчивой D_{3d} и заслоненной D_{3h} конформациях, а также для его гипотетических мостиковых структурных изомеров с симметрией D_{2h} и D_{4h} дают представление о том, насколько уточняются результаты неэмпирических расчетов при постепенном расширении базиса.

Переход от минимального базиса к расширенному приводит



к понижению полной энергии даже для таких простых структур примерно на 1 а. е. энергии, т. е. ~ 2500 кДж/моль. Однако в химии важны не абсолютные, а относительные значения. Как видно из данных табл. 7.1, порядок относительной устойчивости изомеров этана не зависит от базиса, а относительные энергии двух конформеров D_{3d} и D_{3h} , определяющие высоту барьера вращения по связи C—C, заключены в пределах 11,5—17 кДж/моль (см. разд. 12.1).

Минимальный базис STO-3G достаточно удовлетворителен для воспроизведения молекулярной геометрии (ошибки в длинах связей $0,003$ нм и углов $\sim 4^\circ$) большинства структур с замкнутыми электронными оболочками. Однако для реакций, в которых продукты не сохраняют все типы связей исходных реагентов, требуется использование по крайней мере DZ-базисов типа 4-31G. Такой же базис орбиталей необходим и для достаточно хорошего воспроизведения колебательного спектра молекул, а для описания барьеров вращения относительно простых связей, включающих гетероатом, и барьеров пирамидальной инверсии (см. разд. 12.4.1) требуется обяза-

тельное добавление поляризационных функций, т. е. применение расширенного базиса.

В табл. 7.2 сформулированы некоторые выработанные, главным образом практикой расчетов, соответствия между рассчитываемым свойством и необходимым уровнем базиса АО. Эти соответствия характеризуют нижний предел требований и не гарантируют того, что для правильного описания того или иного свойства не потребуется в конкретном случае более высокий уровень теории.

Таблица 7.2. Типы базисных рядов АО, рекомендуемые для корректного описания молекулярных свойств

Свойства молекулярной системы	Наименьший базис	Комментарии и исключения
Молекулярная геометрия	Минимальный	За исключением расчетов диэдральных углов и геометрии пирамидальных структур, где необходимо использовать поляризационные функции
Силовые постоянные	DZ	Приемлемый уровень — базис типа 3-21G. Переход к расширенному базису 6-31G* не дает заметных улучшений
Вращательные барьеры	Минимальный	Исключение составляют молекулы с осью вращения, включающей два гетероатома, например H_2O_2 и др., для которых требуется базис DZ+P
Инверсионные барьеры	DZ+P	Учет эффектов электронной корреляции практически не улучшает результат расчета
Энергии реакций	DZ, DZ+P	Для реакций, в которых электронные пары связей в реагентах сохраняются в продуктах (переходных состояниях). В противном случае необходим учет электронной корреляции
Взаимодействие ионов и диполей; системы с Н-связью	Минимальный; DZ	Для расчетов анионов и их взаимодействий обязательно включение поляризационной добавки
Слабые межмолекулярные взаимодействия	Расширенный	Должны быть включены поляризационные диффузные функции. Необходимо учесть энергии корреляции электронов

7.2.2. Энергия электронной корреляции

В разд. 4.4 было дано определение энергии электронной корреляции и рассмотрены методы ее количественной оценки. Учет корреляционной энергии имеет важное значение при определении формы потенциальных кривых и поверхностей. Вычисленные длины связей в методе Хартри—Фока оказываются короче экспериментальных значений, а следовательно, колебательные частоты оказываются завышенными, что видно из данных табл. 7.3. Учет корреляционных эффектов приводит к существенно лучшему согласию с экспериментальными значениями.

Таблица 7.3. Влияние учета энергии электронной корреляции на вычисленные значения частот колебаний ω_e (см⁻¹)

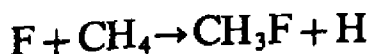
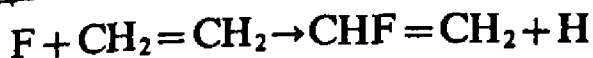
Молекула	Расчет Хартри—Фока	Расчет с учетом энергии корреляции	Эксперимент
LiH	1428,2	1401,5	1405,7
BeH	2145,0	2064,6	2060,8
BH	2484,6	2352,1	2366,9
CH	3044,1	2841,7	2858,5
NH	3546,5	3269,3	3282,1
OH	4054,5	3743,6	3739,9
HF	4476,2	4169,3	4138,7
NaH	1184,2	1172,3	1172,2
MgH	1583,6	1492,3	1497,0
AlH	1730,8	1691,7	1682,6
SiH	2126,2	2034,7	2041,8
PH	2487,6	2365,9	2380,0
SH	2839,9	2676,4	2697,0
HCl	3141,1	2977,2	2991,0

Вклад энергии корреляции в вычисленные барьеры внутривращательного вращения и инверсии, как правило, незначителен. Так, доля энергии корреляции в барьерах вращения этана и инверсии аммиака составляет всего ~2 кДж/моль соответственно при величинах барьеров 12,4 и 24,2 кДж/моль. Хотя иногда учет корреляционной энергии может существенно влиять на рассчитываемые барьеры инверсии. Вклад энергии корреляции отражается и на относительной термодинамической стабильности изомеров.

Учет энергии электронной корреляции при теоретическом анализе химических реакций становится совершенно необходимым, когда в ходе реакций происходит разрушение электронных пар связей исходных структур. Прежде всего это относится к реакциям разрыва связей, так как расчет в рамках приближения Хартри—Фока может приводить к неправильным диссоциированным состояниям. К числу таких реакций принадлежат превращения, протекающие

через структуры бирадикального типа, а также реакции, запрещенные правилами сохранения орбитальной симметрии (см. гл. 13).

Зависимость результатов расчета радикальных процессов от точности метода иллюстрируется неэмпирическими расчетами реакций радикального замещения:



Как видно из данных, представленных в табл. 7.4, удовлетворительного согласия с экспериментальными значениями теплот реакций удалось достигнуть только при учете электронной корреляции по теории возмущений Меллера—Плессета не менее чем в третьем порядке. При этом ХФ-решение также должно быть достаточно точным, необходимо использование расширенного базиса АО с добавлением поляризационных функций.

Таблица 7.4. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений теплот радикальных реакций (кДж/моль)

Метод	$\text{F} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{H}_3\text{F} + \text{H}$	$\text{F} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{F} + \text{H}$
HF/3-21G	76,9	115,5
MP2/3-21G	-17,6	30,6
MP3/3-21G	9,7	53,4
MP4/3-21G	2,5	47,9
HF/6-31G*	43,3	71,8
MP2/6-31G*	-75,8	-35,7
MP3/6-31G*	-35,3	-2,5
MP4/6-31G*	-45,4	-5,5
$\Delta \Sigma^{1/2} h\nu^a)$	-18,9	-15,2
Эксперимент	$-46,4 \pm 8,4$	$-23,6 \pm 8,4$

а) Разность энергий нулевых колебаний. Расчетная величина теплового эффекта получается суммированием этой разности и представленных в таблице разностей полных энергий реагентов и продуктов реакций.

Другой важный случай, при котором обязательно требуется учет энергии корреляции электронов, — расчет структур с вырожденными или псевдовырожденными электронными конфигурациями. Типичный пример — молекула циклобутадиена. Без учета электронной корреляции расчеты даже в расширенных базисах приводят к неправильному выводу о предпочтительности триплетной электронной конфигурации и квадратной, а не прямоугольной геометрии.

Учет корреляционных эффектов обязателен в расчетах межмолекулярных взаимодействий, так как важный эффект дисперсионного притяжения молекулярных систем с замкнутыми электронными оболочками имеет чисто корреляционную природу.

7.3. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Уже в 1929 г. П. Дирак* писал: «Основные физические законы, необходимые для построения математической теории большей части физики и всей химии, полностью известны, трудность только в том, что точное применение этих законов приводит к слишком сложным уравнениям. Следовательно, желательно развить приближенные практические методы, которые могут объяснить главные особенности сложных атомных систем без привлечения слишком сложных расчетов».

При использовании неэмпирических методов расчета основные затраты времени ЭВМ, обычно $\sim 70\%$ всего требуемого для полного расчета времени, направлены на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия $(\mu\nu|\lambda\sigma)$. По мере увеличения размеров молекулы число таких интегралов возрастает примерно пропорционально N^4 , где N — размер базиса АО (см. табл. 4.3). Соответственно этому растут время и стоимость расчета.

Принципиально возможны два различных подхода, направленных на уменьшение вычислительных трудностей. Первый из них связан с пренебрежением части интегралов, входящих в выражение (4.63), и сохранении во всем остальном схемы неэмпирического расчета. Этот подход реализован в методе PRDDO (Partial Retention of Diatomic Differential Overlap), в котором сохраняются одно-, двух- и трехцентровые кулоновские интегралы и одно- и двухцентровые обменные интегралы. Фактически из всех N^4 интегралов остаются N^3 интегралов. Метод PRDDO, предложенный У. Липском** с сотрудниками в 1973 г., по точности лишь немного уступает ab initio расчетам в базисе STO-3G.

Другой подход, оказавшийся более перспективным, основан на замене большей части интегралов параметрами, взятыми из эксперимента (потенциалами ионизации атомов в орбитальных валентных состояниях и др.), и использовании различных приближенных выражений, включающих эти параметры, для оценки интегралов. Основанные на этом подходе методы называются полуэмпирическими.

*Поль Адриен Морис Дирак (1902—1984) — выдающийся английский физик-теоретик, лауреат Нобелевской премии по физике 1933 г., создатель релятивистской теории движения электрона. П. Дирак предсказал существование позитрона.

**Уильям Нан Липском (W. N. Lipscomb) (род. 1919 г.) — американский ученый, широко известен своими работами в области исследования структуры борозодородов и изучения химической связи в них. Лауреат Нобелевской премии по химии 1976 г.

7.3.1. Основные требования к полуэмпирическим методам

Почти все полуэмпирические методы, применяемые для расчета молекул, являются методами *валентного приближения*, т. е. в отличие от неэмпирических методов они учитывают только валентные электроны и атомные орбитали валентных оболочек. Влияние невалентных (остовных) электронов неявно учитывается в эмпирических параметрах.

Результаты полуэмпирических расчетов не могут передавать достаточно точно одновременно все физические и химические свойства молекул, так как подгонка параметров производится по одному, реже по нескольким свойствам. В связи с этим возникают различные *параметризации* методов, призванные удовлетворительно описывать определенное свойство или группу свойств.

Основные требования, предъявляемые к упрощенным теоретическим моделям квантовой химии, формулируются следующим образом.

1. Полуэмпирические методы должны быть достаточно просты, чтобы их можно было применять с помощью современных ЭВМ для расчета больших молекул (число центров более 100, число базисных функций более 250).

2. В методах, ориентированных на количественные оценки, необходимо сохранить в гамильтониане основные взаимодействия, например кулоновское отталкивание электронов, притяжение их к ядрам и т. д.

3. Результаты расчетов должны быть легко интерпретируемы, а также должны позволять построение качественных моделей и концепций, не включенных заранее в вычислительную схему.

4. Полуэмпирические методы должны по возможности с помощью параметризации компенсировать недостатки метода Хартри—Фока, который не учитывает, например, электронную корреляцию, энергию нулевых колебаний и т. д.

5. Результаты расчетов полуэмпирическими методами должны быть инвариантны по отношению к ортогональным преобразованиям атомных орбиталей (см. разд. 7.3.3).

7.3.2. Приближение нулевого дифференциального перекрывания

Число интегралов кулоновского отталкивания электронов можно резко сократить, используя *приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП)*, введенное впервые Р. Парром (1952). Это приближение, сыгравшее важную роль в становлении и развитии полуэмпирических методов, основано на том, что многие интегралы кулоновского отталкивания электронов близки к нулю, особенно те, которые включают в себя функции типа $\chi_\mu(1)\chi_\nu(1)$ с $\mu \neq \nu$. Интегралы, содержащие произведения $\chi_\mu(1)\chi_\mu(1)$, как прави-

ло, существенно больше по значению. Поэтому предлагается упрощение типа

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma}, \quad (7.1)$$

т. е. предполагается, что орбитали χ_μ и χ_ν практически не перекрываются в пространстве и

$$\chi_\mu \chi_\nu d\tau = 0. \quad (7.2)$$

Интегралы перекрывания АО, входящих в уравнения Рутаа и участвующие в нормировке молекулярных орбиталей, также полагаются равными нулю для $\mu \neq \nu$:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1) \chi_\nu(1) d\tau = \delta_{\mu\nu}. \quad (7.3)$$

Несколько нарушают стройность и логическую последовательность приближения НДП основные интегралы $H_{\mu\nu}$, которые должны быть равны нулю, если справедливо равенство (7.2). Оказывается, однако, что если положить их равными нулю и сохранить последовательность приближения (7.2), то результаты расчетов весьма удовлетворительны. В связи с этим интегралы $H_{\mu\nu}$ считаются отличными от нуля и рассматриваются как варьируемые параметры, определяющие параметризацию.

Приближение (7.1) превращает четырехмерный массив интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ в двумерный. Вместе с сокращением числа подлежащих расчету интегралов уменьшается также и время вычисления одного интеграла, так как двухцентровые интегралы считаются намного проще трех- и четырехцентровых. Для $N=10$ (число базисных функций, относящихся к разным центрам) необходимо вычислять только 45 двухцентровых интегралов, в то время как общее число интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ равно при этом базисе 4595.

Приближение (7.2) справедливо в базисе ортогональных атомных орбиталей. Переход от неортогонального базиса χ_i ($i=1, 2, \dots, N$) к ортогональному можно осуществить преобразованием

$$\lambda_i = \sum_{\mu=1}^N (S^{-1/2})_{\mu i} \chi_\mu, \quad (7.4)$$

предложенным П. Левдином, где

$$S_{\mu i} = \int \chi_\mu \chi_i d\tau. \quad (7.5)$$

Матрица $S^{-1/2}$ определяется из условия

$$S^{-1/2} S^{-1/2} = S^{-1}. \quad (7.6)$$

Задача 7.1. Получить ортогональный набор функций для $N=2$.

В табл. 7.5 приведены интегралы отталкивания молекулы этина, рассчитанные с ортогонализированными (ОАО) и неортогонализированными АО. Легко заметить, что переход к ортогонализированному базису почти не меняет интегралы типа $(\mu\mu|\mu\mu)$ и $(\mu\mu|vv)$, в то время как интегралы $(\mu\mu|v\sigma)$, $(\mu\sigma|\mu\sigma)$ и $(\mu\sigma|\mu\nu)$ становятся очень близки к нулю, что соответствует приближению НДП. Отметим, что интегралы по молекулярным орбиталям почти не изменяются при переходе к ортогонализированному базису. Близость интегралов J и K в приближении НДП к их значениям в обычном базисе в какой-то мере оправдывает это приближение.

Таблица 7.5. Значения интегралов перекрывания и двухэлектронных интегралов для этилена в различных базисах АО (p_z) и соответствующих базисах МО

Базис	Интегралы	Слэтеровские орбитали	НДП	ОАО
АО	S_{12}	0,277	0	0
	$(11 11)$	16,93	16,93	17,29
	$(11 12)$	9,26	9,26	8,98
	$(11 22)$	3,58	0	-0,09
	$(12 12)$	1,08	0	-0,12
МО	J_{11}	13,08	13,09	13,08
	J_{12}	13,01	13,09	13,01
	J_{22}	13,44	13,09	13,44
	K_{12}	4,16	3,84	4,16

Если приближение НДП используется для всех пар атомных орбиталей, то уравнения Рутаана (4.62) примут вид

$$\sum_v c_{iv} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0, \quad (7)$$

где элементы матрицы Фока записываются следующим образом

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_v P_{vv} (\mu\mu|vv); \quad (7)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|vv) \quad \mu \neq \nu.$$

Отмечалось, что приближения, вводимые в метод Рутаана, должны отражаться на инвариантности полной волновой функции к ортогональным преобразованиям базиса атомных орбиталей. Рассмотрим влияние приближения НДП на инвариантность полуэмпирических методов к ортогональным преобразованиям базиса.

7.3.3. Инвариантность полуэмпирических методов

Уравнения Рутаана (4.62) инвариантны к ортогональным преобразованиям молекулярных орбиталей. Если имеются молекулярные орбитали

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (7.9)$$

то ортогональным преобразованием можно перейти к другим базисным функциям

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c'_{\mu i} \chi'_{\mu} \quad (7.10)$$

причем

$$\chi'_{\mu} = \sum_{\nu=1}^N a_{\mu\nu} \chi_{\nu} \quad (7.11)$$

где $a_{\mu\nu}$ — несингулярная квадратная матрица (ее определитель не равен нулю).

Вычисления методом Рутаана с функциями (7.9) и (7.10) должны приводить к одинаковым орбитальным энергиям и соответственно к одинаковой полной энергии. Вместе с тем коэффициенты разложения МО в ЛКАО $c_{\mu i}$ и $c'_{\mu i}$ будут отличаться. Рассмотрим, какие преобразования могут описываться соотношением (7.11).

1. Преобразование, смешивающее орбитали одного атома с одинаковыми n и l и приводящее к их линейной комбинации. Например, можно смешать $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО или пять $3d$ -функций. Наиболее важным примером такого преобразования служит поворот декартовой системы координат, выбранной для определения АО.

2. Преобразования, которые позволяют смешивать любые атомные орбитали одного атома. Если смешиваются функции с разными l , то получаются гибридные АО. Например, если смешаем $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО, то получим sp^3 -гибридные АО. В этом случае χ'_{μ} — гибридные базисные функции.

3. Преобразования, позволяющие смешивать функции разных атомных центров. Эти трансформации ведут к неатомному базису. Примером такого преобразования может служить переход к локализованным МО (см. разд. 10.2.1).

Уравнения Рутаана инвариантны к рассмотренным преобразованиям. Введение приближения (7.2) нарушает инвариантность уравнений. Рассмотрим условия, которые необходимо наложить на интегралы $(\mu\mu|\nu\nu)$, $H_{\mu\nu}$ и $H_{\mu\mu}$, с тем чтобы восстановить инвариант-

ность. Мы займемся только преобразованиями типа 1 и 2, преобразования последнего вида рассматриваться не будут.

Дифференциальное перекрывание $\chi_\mu \chi_\nu$ может быть двухатомным и одноатомным в зависимости от того, принадлежат орбитали χ_μ и χ_ν одному или разным атомам. Очевидно, что преобразования типа 1 и 2 переводят двухатомное дифференциальное перекрывание $\chi_\mu \chi_\nu$ в другое перекрывание $\chi'_\mu \chi'_\nu$. Если мы пренебрегаем двухатомным дифференциальным перекрыванием для всех пар атомов, т. е.

$$\chi_\mu \chi_\nu d\tau = 0,$$

то отсюда следует, что и

$$\chi'_\mu \chi'_\nu d\tau = 0.$$

Другими словами, пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием сохраняет инвариантность к преобразованиям типа 1 и 2. Метод, в котором пренебрегают только двухатомным дифференциальным перекрыванием, называют методом NDDO (Neglecting of Diatomic Differential Overlap) или ПДДП (пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием).

Случай дифференциального перекрывания орбиталей, принадлежащих одному атому, более сложен. Рассмотрим двухцентровый интеграл $(p_x p_y | s^2)$, где p_x и p_y — орбитали одного атома. В приближении НДП этот интеграл обращается в нуль. Повернем декартову систему координат на угол θ относительно оси z . Тогда можем записать

$$\begin{aligned} p'_x &= p_x \cos \theta + p_y \sin \theta; \\ p'_y &= -p_x \sin \theta + p_y \cos \theta. \end{aligned} \quad (7.12)$$

В новой системе координат интеграл $(p'_x p'_y | s^2)$ отличен от нуля. Действительно,

$$\begin{aligned} (p'_x p'_y | s^2) &= -\cos \theta \sin \theta (p_x^2 | s^2) + \cos \theta \sin \theta (p_y^2 | s^2) + \\ &+ (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (p_x p_y | s^2) = \cos \theta \sin \theta [(p_y^2 | s^2) - (p_x^2 | s^2)]. \end{aligned} \quad (7.13)$$

При получении окончательного вида было учтено, что функции p_x и p_y ортогональны. Из (7.13) видно, что равенство обращается в нуль только при $\theta = 0, 90^\circ$, т. е. оно несправедливо при любом θ . Итак, интегралы кулоновского отталкивания неинвариантны относительно преобразований системы координат в том случае, если они включают в себя перекрывание двух АО одного атома. Аналогично можно показать, что они неинвариантны к гибридным изменениям.

Выход из создавшейся ситуации был предложен Д. Поплом с сотр. в 1965 г., которые разработали метод CNDO (Complete Neglecting of Differential Overlap) или ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием). Этот метод является наиболее разработанным полуэмпирическим методом, включающим как σ -так и π -электроны.

7.3.4. Метод CNDO

В методе CNDO учитываются только валентные электроны атомов, внутренние электроны включаются в неполяризованный остов. Приближение НДП принимается для всех пар атомных орбиталей, в том числе и для принадлежащих одному атому. Для восстановления нарушаемой при этом инвариантности необходимо предположить, что

$$(p_y^2 | s^2) = (p_x^2 | s^2). \quad (7.14)$$

В трехмерном случае имеем

$$(p_x^2 | s^2) = (p_y^2 | s^2) = (p_z^2 | s^2) = (p^2 | s^2). \quad (7.15)$$

Это соответствует предположению, что p -функция имеет сферическую симметрию, аналогичную s -орбитали. Интеграл $(p^2 | s^2)$ должен быть равен интегралу $(s'^2 | s^2)$, где s' — сферическая орбиталь, имеющая ту же радиальную часть, что и p -АО.

Рассмотрение преобразований второго типа приводит к требованию

$$(s'^2 | s^2) = (s^2 | s^2). \quad (7.16)$$

Таким образом, для сохранения инвариантности при введении приближения НДП необходимо выполнение условия

$$(\mu\mu | \nu\nu) \equiv \gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\lambda\nu} \begin{cases} \mu \in A, \\ \nu \in B. \end{cases} \quad (7.17)$$

Истинное отталкивание между орбиталями заменяется средним отталкиванием между электронами атомов А и В, $\gamma_{\lambda\nu}$ вычисляются со слэтеровскими s -функциями соответствующих атомов:

$$\gamma_{\lambda\nu} = (s_A^2 | s_B^2). \quad (7.18)$$

С учетом приближения (7.17) матричные элементы $F_{\mu\nu}$ (7.8) можно записать в виде

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\lambda\lambda} + \sum_{B \neq A} P_{\mu\nu} \gamma_{\lambda\nu}, \quad \mu \in A;$$

*Джон А. Попл (род. 1925 г.) — американский физик, известный своими работами в области создания полуэмпирических методов квантовой химии (ППДП CNDO, INDO), а также серии программ GAUSSIAN для неэмпирических расчетов.

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B, \quad (7.19)$$

где P_{BB} — полная плотность валентных электронов на атоме В:

$$P_{BB} = \sum_{\mu \in B} P_{\mu\mu}. \quad (7.20)$$

Теперь рассмотрим вычисление матричных элементов оператора остова [здесь и далее используется система атомных единиц (см. приложение 1)]:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B, \quad (7.21)$$

где V_B — потенциал, созданный ядром и внутренними электронами. Диагональные элементы $H_{\mu\mu}$ можно представить в виде

$$H_{\mu\mu} = (\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu) - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu), \quad \mu \in A. \quad (7.22)$$

Величина $U_{\mu\mu}$ является характеристикой орбитали μ атома А и представляет собой энергию электрона, находящегося на орбитали μ свободного атома А. Ее значение обычно получают полуэмпирически, используя результаты спектральных исследований атомов.

Интегралы $(\mu | V_B | \mu)$ полагают равными V_{AB} , т. е. считается, что взаимодействие любого валентного электрона атома А с остовом атома В одинаково. Отметим, что V_{AB} может быть не равно V_{BA} .

Интегралы $H_{\mu\nu}$ для $\mu, \nu \in A$ обращаются в нуль. Для $\mu \in A, \nu \in B$ интегралы $H_{\mu\nu}$ в приближении НДП обращаются в нуль. Однако, положив их равными нулю, можно потерять основной вклад в ковалентную составляющую связи атомов. Поэтому, нарушая последовательность теории, для $H_{\mu\nu}$ не будем применять приближение НДП.

Запишем $H_{\mu\nu}$ в виде

$$H_{\mu\nu} = (\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu) - \sum_{C \neq A, B} (\mu | V_C | \nu), \quad (7.23)$$

где второй член отражает взаимодействие электронного облака $\chi_\mu \chi_\nu$ с атомом С. Суммой обычно пренебрегают, так как члены $(\mu | V_C | \nu)$

относятся к трехцентровым взаимодействиям, которые малы. Оставшийся член считают эмпирическим параметром и называют *резонансным интегралом* $\beta_{\mu\nu}$. В методе CNDO предполагается, что величины $\beta_{\mu\nu}$ пропорциональны интегралу перекрывания $S_{\mu\nu}$ (приближение Малликена):

$$H_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu}, \quad (7.24)$$

где β_{AB} — параметр, характеризующий атомы А и В и не зависящий от типа взаимодействующих орбиталей. Различные параметризации метода CNDO отличаются в основном выбором параметра β_{AB} .

Таким образом, инвариантность метода достигается ценой отказа от индивидуальности орбиталей и сведения электронного распределения атомов к сферически-симметричному. Различие орбиталей будет проявляться в интегралах перекрывания и величинах U_{μ} .

Суммируя сделанные приближения, матричные элементы (7.8) можно представить в виде

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}), \quad \mu \in A; \quad (7.25)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu.$$

Диагональные элементы $F_{\mu\mu}$ можно переписать в виде, более удобном для анализа:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} [-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})]. \quad (7.26)$$

Здесь Q_B — заряд атома В:

$$Q_B = Z_B - P_{BB}; \quad (7.27)$$

$-Q_B \gamma_{AB}$ — кулоновская энергия взаимодействия заряда атома В с электроном атома А, для нейтрального атома В этот член равен нулю. Величина $(Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})$, по предложению М. Гепперт-Майер и А. Склера, названа *интегралом проникновения*.

Интеграл проникновения — это энергия кулоновского взаимодействия (без обменных эффектов) электрона атома А с нейтральным атомом В. Вычисления показывают, что эта энергия достаточ-

*Мария Гепперт-Майер (1906—1972 г.) — выдающийся американский физик, лауреат Нобелевской премии по физике (1963); основные работы сделаны в области строения ядра. Ею совместно со Склером выполнен первый расчет методом МО органической молекулы — бензола (1938).

но мала, и интегралами проникновения обычно пренебрегают. Отметим только, что для заряженных систем величины интегралов проникновения достаточно значительны и пренебрегать ими не всегда корректно.

7.3.4.1. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ CNDO/2

Существует несколько параметризаций метода CNDO, используемых для расчетов различных характеристик. Главные из них — параметризации CNDO/2 для расчетов основных и CNDO/S для расчетов возбужденных электронных состояний.

В методе CNDO параметры β_{AB}^0 зависят только от типа соседних атомов, а не от орбиталей и находятся как полусумма величин:

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0). \quad (7.28)$$

Величины β_A^0 подбирают так, чтобы рассчитанные методом CNDO разности орбитальных энергий ($\epsilon_i - \epsilon_j$) и коэффициенты разложения МО в ЛКАО наилучшим образом совпадали с результатами неэмпирических вычислений, проведенных с теми же базисными функциями. Приведем используемые в методе CNDO значения β_A^0 :

Атом ...	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta_A^0$, эВ ...	9	9	13	17	21	25	31	39

Величину V_{AB} оценивают по формуле

$$V_{AB} \approx Z_B \gamma_{AB}. \quad (7.29)$$

Так как $(Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})$ — интеграл проникновения, то оценка (7.29) соответствует пренебрежению интегралами проникновения. Значение $U_{\mu\mu}$ можно найти из выражения, описывающего энергетику потери электрона атомной орбиталью:

$$I_\mu = E^+ - E = -U_{\mu\mu} - (Z_A - 1) \gamma_{AA}, \quad (7.30)$$

где E^+ — энергия катиона атома A; E — энергия нейтрального атома; Z_A — заряд остова атома A.

Потенциалы ионизации I_μ находятся из спектроскопических данных и известны для большинства элементов таблицы Д. И. Менделеева. В методе CNDO, как и в других всевалентных методах, валентными состояниями являются негибридизированные s -, p -, d -состояния. В то же время в молекуле заведомо найдутся АО, которые обладают избыточной электронной плотностью по сравнению со свободным атомом. Поэтому для таких АО $U_{\mu\mu}$ нужно находить из формулы

$$-A_{\mu} = U_{\mu\mu} + Z_A \gamma_{AA}, \quad (7.30)$$

где A_{μ} — сродство к электрону орбитали μ . Чтобы иметь возможность одновременно удовлетворительно описывать как потерю, т. е. и приобретение орбиталями электронов, естественно усреднить оценки (7.30) и (7.31), т. е.

$$-\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu} + \left(Z_A - \frac{1}{2}\right) \gamma_{AA}. \quad (7.31)$$

Числовые значения $\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu})$ для различных атомов второго периода приведены ниже (эВ):

Атом	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$\frac{1}{2}(I_s + A_s) \dots$	7,176	3,106	5,946	9,594	14,051	19,316	25,390	32,272
$\frac{1}{2}(I_p + A_p) \dots$	—	1,258	2,563	4,001	5,572	7,275	9,11	11,080

С учетом (7.29) и (7.3) диагональные матричные элементы (7.2) приобретают вид

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{AA} + \\ + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB}, \quad \mu \in A.$$

Параметризация метода CNDO, в которой V_{AB} и $U_{\mu\mu}$ находят из (7.29) и (7.30), является наиболее распространенной, ее называют CNDO/2. Недиagonальные матричные элементы $F_{\mu\nu}$ в схеме CNDO/2 находят по формуле

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu. \quad (7.32)$$

Полная энергия в методе CNDO/2 может быть записана в виде суммы атомных E_A и двухатомных E_{AB} членов:

$$E_{\text{полн}} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} E_{AB}, \quad (7.33)$$

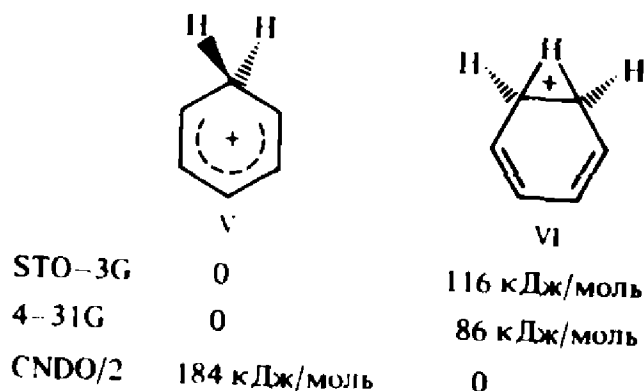
где E_A и E_{AB} можно представить как

$$E_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{AA}^2 \gamma_{AA} - \frac{1}{4} \gamma_{AA} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu}^2; \quad (7.34)$$

$$E_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} - (P_{AA} Z_B + P_{BB} Z_A) \gamma_{AB} + \\ + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} \gamma_{AB} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (7.36)$$

Областью, где метод CNDO/2 дает наиболее надежные результаты, является расчет электронного распределения и свойств, которые им определяются, например дипольных моментов. Длины валентных связей в методе CNDO/2 занижены в среднем на 10%. Особенно чувствительно занижены длины гипервалентных связей, таких, как аксиальные связи в тригонально-бипирамидальных структурах переходных состояний S_N2 -реакций. Это обстоятельство отражает известный недостаток метода, сильно сказывающийся на характере получаемых при его помощи ППЭ, — переоценку (примерно на 20%) ковалентного связывания. Этот и ряд других недостатков метода (недооценка энергии сопряжения и переоценка устойчивости мостиковых структур) вызваны приближением НДП и трудно устраняются репараметризацией.

Так, например, в отличие от неэмпирических методов расчета, которые в полном согласии с экспериментальными данными предсказывают устойчивость протонированного бензола в форме σ -комплекса V, расчет по методу CNDO/2 отдает значительное предпочтение мостиковому изомеру VI, в котором протон связан с обоими атомами углерода π -связи:



С другой стороны, описание при помощи метода CNDO/2 реакций, в которых движущей силой выступает не ковалентное связывание, а электростатические взаимодействия, является достаточно точным, так как этот вид взаимодействий регулируется характером электронного распределения. С этим связаны хорошее воспроизведение методом CNDO/2 систем с водородной связью и реакций протонирования гетероатомных соединений, где ход реакции определяется видом электростатического потенциала. Так, рис. 7.1 пока-

В табл. 7.6 проведено сравнение с экспериментом результатов расчетов дипольных моментов некоторых молекул методами CNDO/2 и *ab initio*. Результаты расчетов по методу CNDO/2 и *ab initio* близки и согласуются с экспериментальными значениями.

Следует отметить, что точность расчетов дипольных моментов в значительной степени зависит от правильного выбора молекулярной геометрии. В отсутствие точных геометрических данных можно использовать усредненные для ряда соединений валентные углы и длины связей.

7.3.4.2. РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ CNDO/S

Расчеты электронных спектров в параметризации CNDO/2 с учетом однократно возбужденных конфигураций приводят к плохому согласию с наблюдаемыми величинами энергий переходов. Расхождение составляет $\sim 1,5\text{—}2$ эВ ($12000\text{—}16000\text{ см}^{-1}$). Такая ошибка в вычислении энергий перехода делает непригодным метод CNDO/2 для интерпретации электронных спектров, в то время как геометрическая структура возбужденных состояний (пример CH_2) может описываться вполне удовлетворительно. Этот результат — прямое следствие параметризации резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}$ под свойства основных состояний молекул. Для изучения электронных спектров Дель Бенне и Джаффе предложили *спектроскопическую параметризацию метода CNDO*. Этот вариант метода назван CNDO/S.

Резонансные интегралы в схеме CNDO/S разделяются на две группы $\beta_{\mu\nu}^\sigma$ и $\beta_{\mu\nu}^\pi$, соответственно отвечающие связыванию σ и π АО. Вычисляют же их по формулам

$$\beta_{\mu\nu}^\sigma = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu}; \quad (7.37)$$

$$\beta_{\mu\nu}^\pi = \frac{1}{2} K (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu}, \quad (7.38)$$

где K ($K < 1$) — параметр, уменьшающий $\beta_{\mu\nu}^\pi$ по сравнению с $\beta_{\mu\nu}^\sigma$. Обычно $K = 0,585$.

Числовые значения β_A^0 для некоторых атомов приведены в табл. 7.7, там же имеются значения одноцентровых кулоновских интегралов отталкивания γ_{AA} . Двухцентровые интегралы находят по формулам Матага—Нишимото или Оно [см. ниже соотношения (7.66) и (7.67)]. Отметим, что параметризация метода CNDO/S близка к параметризации метода ППП, применяемой для расчета свойств электронно-возбужденных состояний (см. разд. 7.5.1.1). Аналогична и схема расчета волновых функций возбужденных состояний и энергий спектральных переходов. В методе CNDO/S рассматриваются только однократно возбужденные состояния. Точ-

ность метода CNDO/S в определении энергий спектральных переходов $\pi-\pi^*$ -типа несколько хуже соответствующей точности метода ППП. Преимуществом метода CNDO/S по сравнению с методом ППП является его способность рассчитывать энергии $n-\pi^*$ -переходов. В табл. 7.8 иллюстрируется точность метода CNDO/S.

Таблица 7.7. Значения β_A^0 и γ_{AA} для некоторых атомов

Атом	β_A^0 , эВ	γ_{AA} , эВ
H	-12,0	12,85
C	-17,0	11,11
N	-26,0	12,01
O	-45,0	13,00

Таблица 7.8. Расчеты спектров методом CNDO/S

Соединение	Расчет		Эксперимент		Природа перехода
	энергия перехода E , эВ	сила осциллятора f	энергия перехода E , эВ	сила осциллятора f	
Бензол	4,7	0,000	4,7	0,001	$\pi-\pi^*$
	5,2	0,000	6,1	0,100	$\pi-\pi^*$
	6,9	0,593	6,9	0,690	$\pi-\pi^*$
Пиридин	4,3	0,000	4,3	0,016	$n-\pi^*$
	4,8	0,017	4,8	0,030	$\pi-\pi^*$
	5,4	0,002	6,2	0,200	$\pi-\pi^*$
	7,1	0,473	7,0	1,300	$\pi-\pi^*$
Фуран	5,2	0,078	5,9	0,12	$\pi-\pi^*$
	5,8	0,009	6,5	0,08	$\pi-\pi^*$
	7,3	0,368	7,4	—	$\pi-\pi^*$
Фурфурол	3,2	0,000	3,5	—	$n-\pi^*$
	4,9	0,158	4,6	—	$\pi-\pi^*$
	5,7	0,002	6,2	—	$\pi-\pi^*$

Существует еще целый ряд параметризаций метода CNDO, задачей которых является точное описание того или иного отдельного свойства молекулы. Так, имеются параметризации для изучения силовых констант, инверсионных барьеров, барьеров вращения, теплот образования углеводородов и т. д.

7.3.5. Методы INDO, MINDO, MNDO.

7.3.5.1. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МЕТОДА INDO

Метод INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap), или ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием), занимает промежуточное по сложности и времени вычисления положение между методами NDDO и CNDO.

Недостаток метода CNDO — пренебрежение отличием в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами. Это отличие особенно велико для электронов одного атома, в этом случае двухэлектронный обменный интеграл $(\mu\nu|\mu\nu)$, $\mu, \nu \in A$ определяет разницу в энергии взаимодействия электронов в синглетном и триплетном состояниях. В методе CNDO эти интегралы полагают равными нулю, вследствие чего этот метод не может даже качественно воспроизвести правило Гунда, согласно которому два электрона на различных орбиталях одного атома отталкиваются слабее в случае параллельности их спинов. Метод CNDO плохо работает в случае триплетных состояний, свободных радикалов, т. е. для молекулярных систем с достаточно большой обменной энергией.

В методе INDO в значительной мере устраняются эти недостатки сохранением только одноцентровых обменных интегралов $(\mu\nu|\mu\nu)$. Матричные элементы оператора Фока в методе INDO для закрытой оболочки в пренебрежении интегралами проникновения имеют вид

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} [(\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\mu\lambda)] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB},$$

$$\mu, \lambda \in A; \quad (7.39)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \begin{cases} \mu \in A, \\ \nu \in B; \end{cases}$$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad \mu, \nu \in A.$$

Метод INDO имеет преимущества перед CNDO при расчете электронной структуры молекул с открытыми оболочками ($S \neq 0$). Для закрытых оболочек (см. разд. 4.3.3) результаты расчетов методом CNDO более предпочтительны и требуют меньших затрат машинного времени.

Методы CNDO и INDO плохо воспроизводят теплоты атомизации и орбитальные энергии, в связи с этим они неприменимы для изучения относительной устойчивости различных молекулярных структур, а следовательно, для построения поверхностей потенциальной энергии и изучения механизмов реакций.

7.3.5.2. МЕТОД MINDO/3

М. Дьюар* модифицировал метод INDO применительно к расчету свойств основных состояний молекул, введя эмпирическую

*Майкл Дж. С. Дьюар (род. 1918 г.) — крупнейший американский химик, внесший значительный вклад в разработку ряда теоретических проблем органической химии. Бескомпромиссный сторонник применения полуэмпирических методов расчета молекул.

оценку некоторых кулоновских, а также остовных интегралов с тем, чтобы получить правильные значения теплот образования и геометрии молекул. Этот метод назван MINDO (Modified INDO), или МЧПДП (модификация частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием).

Параметры метода MINDO отличаются от схемы INDO введением ряда эмпирических зависимостей для интегралов γ_{AB} , $\beta_{\mu\nu}$ энергии отталкивания остовов, выбираемых так, чтобы добиться наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных значений теплот образования и геометрических характеристик широкого класса стандартных соединений.

Двухэлектронные кулоновские интегралы γ_{AB} вычисляют по формуле

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R_{AB}^2 + 0,25 \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2}}. \quad (7.41)$$

Резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu}$ рассчитывают в приближении Маллика с добавлением эмпирического безразмерного множителя G_{AB} , характеризующего типы рассматриваемых атомов (связь AB):

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) G_{AB}, \quad (7.42)$$

где A, B — типы атомов; μ, ν — индексы орбиталей; $\mu \in A, \nu \in B$; G_{AB} — параметр, зависящий от типа атомов A и B.

Энергию отталкивания остовов оценивают по формуле

$$E_{\text{ост}} = \sum \sum Z_A Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \right], \quad (7.43)$$

где α_{AB} — эмпирический параметр, характеризующий типы рассматриваемых атомов.

Форма выражения (7.42) определена тем, что при малых межатомных расстояниях энергия отталкивания остовов хорошо аппроксимируется взаимодействием точечных зарядов:

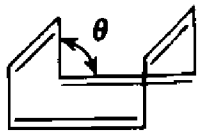
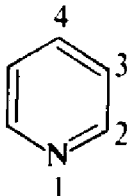
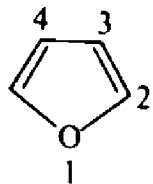
$$E_{\text{ост}} = \sum \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (7.44)$$

а при больших R_{AB} — выражением

$$E_{\text{ост}} = \sum \sum_{A < B} Z_A Z_B \gamma_{AB}. \quad (7.45)$$

Существуют различные параметризации метода MINDO, наибольшее распространение получила параметризация MINDO/3.

Таблица 7.9. Теплоты образования и геометрические характеристики некоторых молекул

Молекула	ΔH_f , кДж/моль		Геометрия, нм и град		
	расчетная	экспериментальная	Углы и связи	расчетная	экспериментальная
CH_3-CH_3	-83,1	-84,8	CC CH $\angle \text{CCH}$	0,1486 0,1108 112,8°	0,1532 0,1107 111,1°
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	80,6	52,0	CC CH $\angle \text{CCH}$	0,1308 0,1098 124,8°	0,1336 0,1103 121,6°
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	242,7	228,0	CC CH	0,1191 0,1076	0,1205 0,1059
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	176,4	192,7	CC CH $\angle \text{HCC}$	0,1311 0,1099 118,4°	0,1308 0,1087 118,2°
	244,0	298,5	C=C C-C CH $\angle \text{HCC}$ θ	0,1344 0,1466 0,1109 115,7° 148,3°	0,1340 0,1476 0,1100 117,6° 136,9°
	143,2	145,3	CN C_2C_3 C_3C_4	0,1335 0,1407 0,1406	0,1340 0,1395 0,1394
	-33,6	-34,8	CO C_2C_3 C_3C_4	0,1343 0,1367 0,1455	0,1371 0,1357 0,1440

В табл. 7.9 представлены вычисленные методом MINDO/3 и сопоставленные с экспериментальными данными теплоты образования* и геометрические характеристики некоторых молекул. В схеме

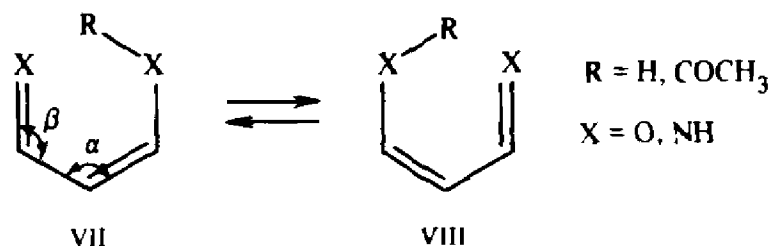
*Теплота образования молекулы ΔH_f связана с полной энергией молекулы формулой

$$\Delta H_f = \sum_{i=1}^N \Delta H_f(i) + 96,62 [E_{\text{эл}} + E_{\text{сог}} - \sum_{i=1}^N E(i)],$$

где $\Delta H_f(i)$ — теплота образования i -го атома в кДж/моль; $E_{\text{эл}}$ — электронная энергия молекулы; $E_{\text{сог}}$ — энергия отталкивания остовов; $E(i)$ — электронная энергия i -го свободного атома; N — число атомов в молекуле; $\Delta H_f(i)$ и $E(i)$ — табличные значения.

метода MINDO/3 предусмотрена оптимизация геометрии молекулы с помощью градиентного спуска в энергетический минимум. Метод достаточно хорошо воспроизводит кривизну ППЭ в области минимумов, что позволяет с удовлетворительной точностью рассматривать силовые постоянные и частоты нормальных колебаний молекул. В связи с этим метод MINDO/3 широко применяют для построения поверхностей потенциальной энергии и исследования механизмов реакции. В то же время метод обладает некоторыми недостатками, которые сужают область его применения.

1. Валентные углы, получаемые из расчета, завышены в среднем на 6—8°. Особенно преувеличены значения углов при двойных связях, например в случае 1,3-бутадиена угол ССС получается равным 131°, тогда как экспериментальное значение 123,6°. Накопление таких ошибок в соединениях типа VIII приводит к тому, что расстояние X ... X увеличивается на 0,1—0,15 нм. В связи с этим не только резко увеличивается барьер миграции VII $\rightleftharpoons$ VIII, но может меняться и механизм реакции.



яние X ... X увеличивается на 0,1—0,15 нм. В связи с этим не только резко увеличивается барьер миграции VII $\rightleftharpoons$ VIII, но может меняться и механизм реакции.

2. Сильно переоценивается стабильность малых циклов, особенно содержащих два соседних гетероатома.

3. Как и в методе CNDO/2, переоценивается устойчивость трехцентровых двухэлектронных связей и сильно занижается их длина (табл. 7.10).

Таблица 7.10. Длины аксиальных и экваториальных связей (нм), рассчитанных в переходных состояниях (X) реакций $\text{H}^- + \text{CH}_4$ и $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{F}$

Метод, базис орбиталей	H ... CH ₃ ... H		F ... CH ₃ ... F	
	CH _{акс}	CH _{экв}	CF _{акс}	CF _{экв}
CNDO/2	0,113	0,121	0,1439	0,1158
MINDO/3	0,1140	0,1225	—	—
PRDDO	0,154	0,110	—	—
STO-3G	0,1481	0,1090	—	—
3-21G	0,1702	0,1061	0,1776	0,1062
4-31G	0,1730	0,1059	0,1830	0,1060
6-31G*	0,1715	0,1062	0,1820	0,1061

4. Не воспроизводится энергия стабилизации таких димеров, как (H₂O)₂, CH₃OH, ..., NH₃ и др., и, следовательно, метод непригоден

Метод MNDO (Modified Neglecting of Diatomic Overlap) основан на более строгом приближении NDDO (Neglecting of Diatomic Differential Overlap), или МПДП, в котором учитываются интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровные перекрывания. Интегралы $(\mu\mu|vv)$ между любыми орбиталями атомах А и В рассчитываются для соответствующих функций χ_μ и χ_ν , а не аппроксимируются соответствующими интегралами s -орбиталей. Важным преимуществом метода MNDO по сравнению с MINDO/3 является отказ от параметризации резонансного интеграла $\beta_{\mu\nu}$ по связевому типу (7.41) и переход к соотношению

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) f(R_{AB}). \quad (7.42)$$

В результате, хотя количество разных типов интегралов межэлектронного взаимодействия в методе MNDO значительно возрастает, общее число параметров для элементов, включающих второй период, сокращается со 102 до 41. В отличие от метода MINDO/3 метод MNDO легко параметризовать для элементов низших периодов. Затраты времени ЭВМ при использовании метода MNDO возрастают по сравнению с методом MINDO/3 в $\sim 1,5$ раза. Хотя в методе MNDO и преодолеваются некоторые недостатки метода MINDO/3, тем не менее он также непригоден для описания систем с водородной связью, кроме того, метод MNDO по сравнению со схемой MINDO/3 имеет тенденцию слишком завышать рассчитанные величины активационных барьеров реакций. С целью попытки устранения этих недостатков метода MNDO после нескольких лет интенсивных усилий Дьюар с сотр. (1985) предложили новый полуперирический метод AM-1 (Austin Model 1), основанный, так же как и MNDO-метод, на приближении NDDO. В методе AM-1 была модифицирована функция, описывающая отталкивание остовов, и соответственно введены новые параметры.

Таблица 7.11. Средние отклонения расчетных длин, полученных методами MNDO, MINDO/3 и AM-1, от экспериментальных значений для 200 соединений, содержащих атомы С, Н, О, N

Метод	Теплота образования, кДж/моль	Длина связи, нм	Валентный угол, град	Колебательные частоты
MINDO/3	46	0,0022	5,6°	5%
MNDO	27	0,0014	2,8°	<5%
AM-1	24	0,0012	2,1°	<5%

Как видно из табл. 7.11, составленной на основании данных, приводимых Дьюаром для более чем 200 соединений, в методе AM-1 и MNDO достигается лучшее согласие с экспериментом, чем в методе MINDO/3, и в то же время метод AM-1 воспроизводит

водородную связь и дает лучшие результаты для активационных параметров, чем метод MNDO.

Прежде чем перейти к рассмотрению более простых методов расчета, проведем сравнение затрат машинного времени, необходимого для расчета молекулы пропана различными всевалентными методами. В табл. 7.12 приведено число интегралов кулоновского взаимодействия, необходимых для расчета молекулы пропана методом Рутаана, методами NDDO, CNDO, INDO.

Таблица 7.12. Число интегралов кулоновского взаимодействия в молекуле пропана, возникающих в различных методах расчета

Интегралы	Метод CNDO	Метод INDO (MINDO)	Метод NDDO (MNDO, AM-1)	Метод Рутаана (минимальный базис STO)
Одноцентровые	11	26	173	368
Двухцентровые	55	55	568	6652
Трех- и четырехцентровые	0	0	0	31206
Общее число	66	81	741	38226
Относительное время расчета	1	1,2	11	580

В этой же таблице приведено также относительное время расчета различными методами, если считать, что время расчета пропорционально числу интегралов (это заведомо заниженная оценка, так как с ростом базиса увеличивается и время диагонализации матриц, и число циклов, необходимых для проведения самосогласования). Для более крупных молекулярных систем разница во времени счета становится еще значительнее.

7.3.6. Расширенный метод Хюккеля (PMX)

В зарубежной литературе PMX называют ЕНТ или ЕНМО (Extended Hückel Theory или Extended Hückel MO). Рассмотренные выше полуэмпирические методы (NDDO, INDO, MINDO/3, MNDO) основаны на достаточно строгих теоретических схемах, учитывающих разные типы электронных взаимодействий. Эти методы ориентированы на воспроизведение количественных характеристик молекул. Другая группа полуэмпирических методов имеет целью получение результатов преимущественно качественного характера, значение которых состоит не в числовом выражении, а в определении последовательностей и формы МО. В этих методах пренебрегают всеми интегралами кулоновского отталкивания и стремятся компенсировать грубость этого приближения соответствующей параметризацией остоновых и резонансных интегралов. Пренебрежение интегралами кулоновского отталкивания можно

в какой-то степени оправдать, если отталкивание ядер компенсируется усредненным отталкиванием электронов:

$$\sum (\mu\nu | \lambda\sigma) \approx \sum Z_\nu Z_\mu R_{\mu\nu}^{-1}. \quad (7.61)$$

Если все $(\mu\nu | \lambda\sigma) = 0$, то матричные элементы $F_{\mu\nu}$ совпадают с матричными элементами остова $H_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}. \quad (7.62)$$

Уравнения Рутаана (7.62) примут вид

$$\sum_\nu c_{i\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots; \quad (7.63)$$

$$|H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0. \quad (7.64)$$

Остовные интегралы $H_{\mu\nu}$ не зависят от порядков связи, а следовательно, отпадает необходимость в проведении процедуры самосогласования, которая в основном лимитирует время и объем вычислений в полуэмпирических методах. Для нахождения энергий ε_i и коэффициентов $c_{i\nu}$ достаточно один раз решить уравнения (7.63) и (7.64).

Уравнения (7.48), (7.49) лежат в основе РМХ, введенного в практику Р. Хоффманом* (1963). В этом методе МО строятся как линейные комбинации валентных АО (STO) всех атомов. Интегралы перекрывания $S_{\mu\nu}$ вычисляют исходя из задаваемой геометрии молекулы. Экспоненты радиальных частей могут выбираться из различных источников (см. разд. 3.4). Поскольку интегралы $S_{\mu\nu}$ зависят от расстояния между атомными центрами и их относительной ориентации, в РМХ в явном виде включается зависимость энергетических характеристик и электронных распределений от молекулярной геометрии. Матричные элементы $H_{\mu\nu}$, напротив, не вычисляются, а заменяются эмпирическими параметрами или аппроксимируются специально подобранными соотношениями, включающими эти параметры. Так, диагональные матричные элементы $H_{\mu\mu}$ полагают равными потенциалам ионизации соответствующих валентных электронов, взятых с обратным знаком:

$$H_{\mu\mu} = -I_\mu. \quad (7.50)$$

Для вычисления недиагональных матричных элементов предложено несколько формул:

*Розальд Хоффман (род. 1937 г.) — американский химик, внесший крупный вклад в теоретическую органическую химию, химию металлоорганических и координационных соединений. Совместно с Р. Вудвордом сформулировал правила сохранения орбитальной симметрии в химических реакциях. Лауреат Нобелевской премии по химии 1981 г. Иностранный член Российской АН.

1) формула Вольфсберга — Гельмгольца

$$H_{\mu\nu} = 0,5 K (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu}, \quad (7.51)$$

где обычно $K = 1,75$;

2) формула Кьюсака

$$H_{\mu\nu} = 0,5 (2 - |S_{\mu\nu}|) S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}); \quad (7.52)$$

3) формула Бальхаузена — Грея

$$H_{\mu\nu} = K (H_{\mu\mu} H_{\nu\nu})^{1/2} S_{\mu\nu}. \quad (7.53)$$

Ионизационные потенциалы валентных электронов I_μ выбирают из экспериментальных данных. Для некоторых элементов Периодической системы Д. И. Менделеева ионизационные потенциалы валентных электронов приведены в табл. 7.13.

Таблица 7.13. Ионизационные потенциалы валентных состояний электронов для некоторых атомов второго и третьего периодов (эВ)

Атом	s-оболочка	p-оболочка	d-оболочка	Атом	s-оболочка	p-оболочка	d-оболочка
H	13,60	—	—	O	35,30	17,28	—
Li	5,34	—	—	F	39,00	18,20	—
Be	8,41	—	—	Si	14,68	8,08	1,79
B	13,45	8,43	—	P	20,20	12,49	2,50
C	21,43	11,42	—	S	20,08	13,32	2,01
N	27,50	14,49	—	—	—	—	—

Полная энергия молекулы с заполненной электронной оболочкой вычисляется как удвоенная сумма энергий занятых МО:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \varepsilon_i. \quad (7.54)$$

Задача 7.2. Показать, что полная энергия в РМХ может быть вычислена по

$$\text{формуле } E = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 H_{\mu\mu} + 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \sum_{\mu} \sum_{\nu (\neq \mu)} c_{i\mu} c_{i\nu} H_{\mu\nu}.$$

Несмотря на сделанные при выводе основных уравнений РМХ серьезные упрощающие допущения, метод имеет вполне определенное обоснование (Г. Аллен, Ч. Коулсон и сотр.)

Для молекул, имеющих равномерное распределение зарядов по всем атомам, т. е. для молекул, атомы которых несильно отличаются по электроотрицательности (обычно принимают различие не

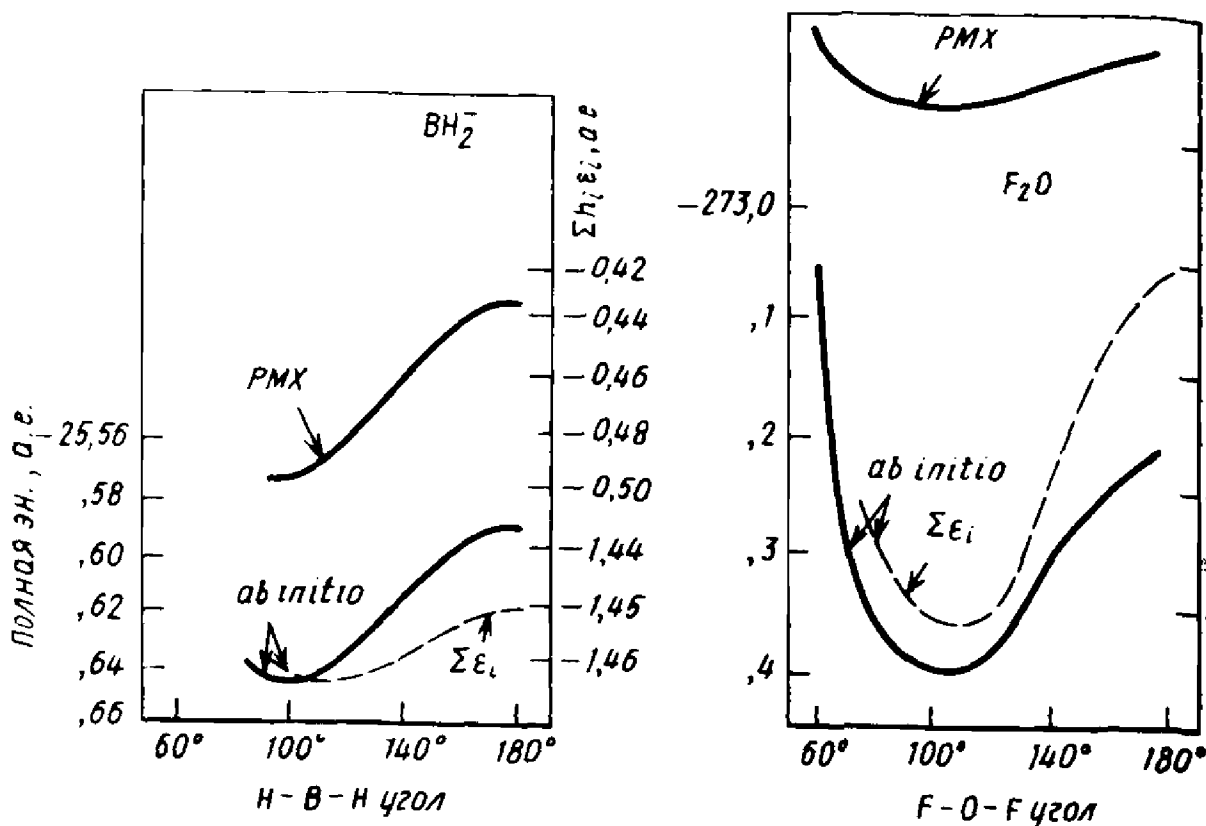


Рис. 7.2. Сравнение расчетов полной энергии молекулы BH_2^- и F_2O в зависимости валентного угла по PMX и методу *ab initio*:
разность электроотрицательностей $\Delta\chi=0,1$, а для F и O $\Delta\chi=0,5$

более 1,4 по шкале Полинга), матричные элементы можно представить в виде

$$H_{\mu\nu} \sim \text{const } S_{\mu\nu}. \quad (7.54)$$

В этом случае энергия электростатического отталкивания ядер [третий член в формуле (4.60)] примерно равна энергии межэлектронного взаимодействия [второй член в (4.60)] и полная энергия молекулы (4.60) хорошо аппроксимируется суммой орбитальных энергий всех электронов. Тогда кривая полной энергии молекулы (4.60) почти «параллельна» кривой удвоенной суммы орбитальных энергий (7.54), что иллюстрирует рис. 7.2. Следовательно, относительные энергии (например, конформационные энергии) должны удовлетворительно соответствовать значениям E , вычисляемым в согласии с формулой (7.54).

Если же в молекуле атомы сильно отличаются по электроотрицательности и распределение электронного заряда неравномерно, энергии межэлектронного и межъядерного взаимодействия резко отличаются, а полную энергию нельзя аппроксимировать формулой (7.54); в этом случае PMX часто дает неверные результаты (рис. 7.2).

Для молекул H_2O , Li_2O , LiOH и FOH , у которых разность

электроотрицательностей связанных между собой атомов больше 1,4, результаты расчетов РМХ значительно отличаются от величин, предсказываемых методом *ab initio*, однако для остальных молекул согласие приемлемое.

Вследствие неучета в явном виде межэлектронного и межъядерного взаимодействия РМХ плохо предсказывает равновесные длины связей даже для молекул с равномерным распределением заряда по атомам, поэтому для оптимизации длин связей РМХ практически не применяется.

Для молекул с неравномерным распределением заряда РМХ приводит к существенным ошибкам и в определении геометрической конфигурации. Так, для молекулы аммиака РМХ предсказывает

в качестве устойчивой не пирамидальную, а плоскую форму. В то же время РМХ, несомненно, весьма быстрое и экономное средство для оценки относительной устойчивости конформеров молекул со слабо поляризованными связями. Так, РМХ правильно воспроизводит относительные энергии этана и циклогексана, зигзагообразную структуру полимерной цепи полиэтилена. Кроме того, чрезвычайно важной положительной стороной РМХ является довольно точное воспроизведение им относительного порядка энергетических уровней и строения МО молекул со слабой поляризацией связей, что иллюстрирует рис. 7.4. Это делает РМХ важным средством качественного анализа структурных эффектов, основанного на изучении МО молекул, их реакции на геометрическое искажение и введение заместителей.

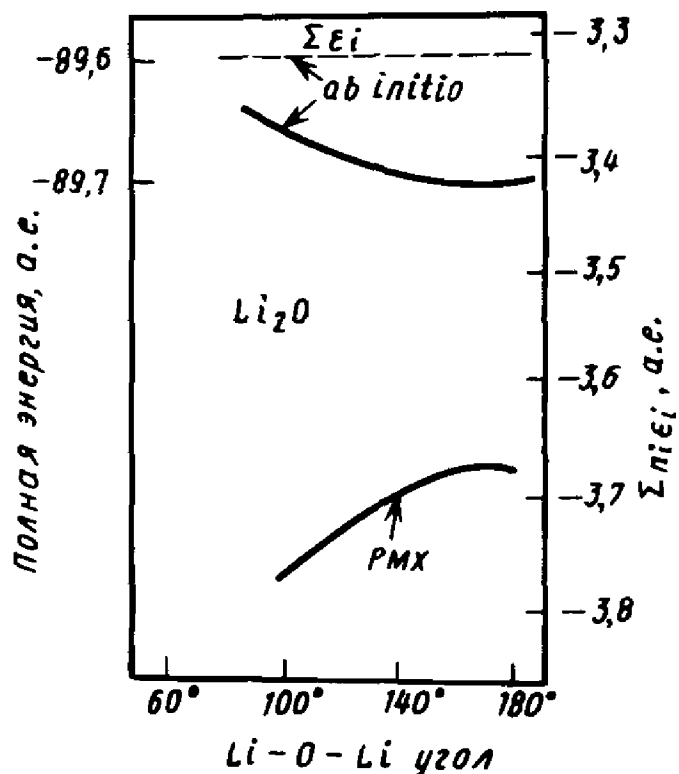


Рис. 7.3. Сравнение расчетов полной энергии молекул Li_2O в зависимости от валентного угла по РМХ и методу *ab initio*. Разность электроотрицательностей Li и O $\Delta\chi=2,5$

Задача 7.3. Рассчитать по РМХ электронное строение гипотетической молекулы NH^* , где H^* — атом «водорода» с потенциалом ионизации 20 эВ и орбитальной экспонентой 1,2 ($R_{\text{H}-\text{H}^*}=0,1$ нм).

Табл. 7.14 позволяет судить об области применимости различных полуэмпирических всевалентных ССП МО для изучения физико-химических свойств молекул.

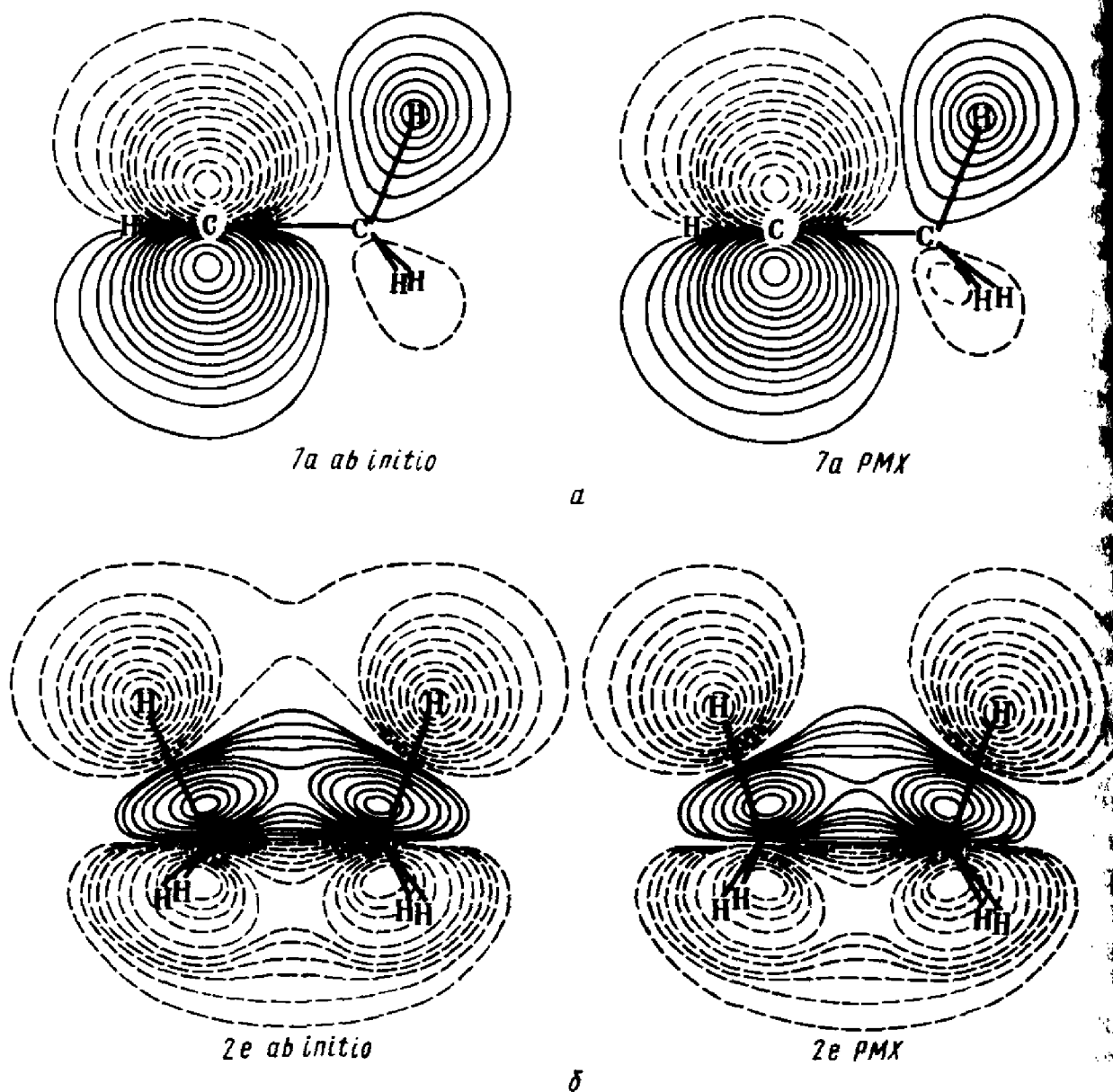


Рис. 7.4. Сравнение связывающих молекулярных орбиталей 7a и 2e этильного катиона (а) и заслоненного этана (б), полученных методами *ab initio* и PMX (пунктир обозначены области отрицательных значений МО)

7.4. АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННЫХ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ АТОМОВ И СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ

Электронная плотность $\rho(\vec{r})$ — функция, характеризующая вероятность электронного распределения, — определяется таким образом, что $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ — вероятность нахождения электрона в малом элементе объема $d\vec{r}$ близ точки $\vec{r}$. Эта функция нормирована так, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n, \quad (7.5)$$

где n — полное число электронов в молекуле.

Таблица 7.14. Сравнительная характеристика всевалентных полуэмпирических методов

Метод	Параметризуемое свойство	Хорошо воспроизводимые свойства	Плохо воспроизводимые свойства
CNDO/2	Электронная плотность	Дипольные моменты, длины связей, валентные углы, силовые константы, ЯМР корреляции	Теплоты образования, потенциал ионизации, электронное сродство, спектр
CNDO/S	Спектр	Спектр	Теплоты образования, геометрия
INDO	Спиновые плотности	Спиновые плотности, константы СТВ, геометрия	Теплоты образования, потенциалы ионизации, электронное сродство, спектр
MINDO/3	Потенциал атом-атомного взаимодействия	Теплоты образования, потенциалы ионизации. Длины связей	Спектр, водородная связь
MNDO	Теплоты образования	Теплоты образования, геометрия	Спектр, водородная связь
AM-1	Теплоты образования	Теплоты образования, геометрия	Спектр

Для анализа электронных распределений в рамках принятых в химии понятий (атомы, связи) необходимо выбрать схему разбиения электронной плотности на отдельные вклады атомов, связей. Поскольку эти понятия в молекуле теряют строгий смысл (см. разд. 5.6), разложение (7.56) на компоненты не является однозначным. Наиболее удобная схема такого разложения предложена Малликеном, ее называют *анализом заселенностей по Малликену*.

Рассмотрим нормированную МО φ_i двухатомной молекулы АВ:

$$\varphi_i = c_{i\mu} \chi_{i\mu} + c_{iv} \chi_{iv}, \text{ где } \mu \in A, v \in B.$$

Возведем φ_i в квадрат и проинтегрируем по всему пространству:

$$1 = c_{i\mu}^2 + 2c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu\nu} + c_{iv}^2.$$

Умножив обе части этого равенства на $n(i)$ -е число электронов на i -й МО [$n(i) = 0, 1$ или 2], получаем соотношение

$$n(i) = n(i) (c_{i\mu}^2 + c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu\nu}) + n(i) (c_{iv}^2 + c_{iv} c_{i\mu} S_{\mu\nu}), \quad (7.57)$$

в котором выражение первой скобки представляет собой электронную плотность на атоме А, вносимую i -й МО, а выражение во второй скобке — на атоме В.

Величину $n(i) 2c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu\nu}$ называют *заселенностью перекрывания*. Этот член не учитывается в методах, использующих приближение НДП.

В общем случае многоатомной молекулы с N базисными орбиталями *полная электронная заселенность* атомной орбитали принадлежащей атому A (орбитальная заселенность), дается выражением

$$P_{\mu\mu} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} (c_{i\mu}^2 + \sum_{v \in A}^N c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu\nu}), \mu \in A. \quad (7.58)$$

Для полной электронной заселенности атома A (полная атомная заселенность) имеем

$$P_{AA} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \left(\sum_{\mu \in A}^N c_{i\mu}^2 + \sum_{\mu \in A}^N \sum_{v \notin A}^N c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu\nu} \right). \quad (7.59)$$

Для характеристики связывания между двумя АО μ и ν , принадлежащих соответственно атомам A и B , и между двумя атомами A и B Малликен ввел определение *межорбитальной заселенности* связи

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} c_{i\mu} c_{iv} S_{\mu\nu}, \mu \in A, \nu \in B, \quad (7.60)$$

и *полной заселенности* связи

$$P_{AB} = 2 \sum_{i=1}^{\text{зан}} \sum_{\mu \in A}^N \sum_{v \in B}^N c_{iv} c_{i\mu} S_{\mu\nu}. \quad (7.61)$$

Полная заселенность связи характеризует прочность связывания между двумя атомами: A и B .

Полный электронный заряд молекулы (7.56) можно составить теперь как сумму полных орбитальных или атомных заселенностей:

$$\sum_{\mu}^N P_{\mu\mu} = n. \quad (7.62)$$

Задача 7.4. Доказать соотношения (7.58), (7.59).

Соотношения (7.58) — (7.59) независимы от характера использованного в расчетах приближения и в равной степени справедливы для всех как полуэмпирических, так и неэмпирических методов квантовой химии.

7.5. σ , π -ПРИБЛИЖЕНИЕ, ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ π -ЭЛЕКТРОННЫЕ МЕТОДЫ

Самостоятельную область квантовой химии представляет теория электронного строения соединений с кратными связями (ненасыщенные системы). При расчете ненасыщенных систем обычно используют σ , π -приближение.

В ненасыщенных соединениях многие химические и физические свойства определяются небольшой частью электронов, заселяющих π -орбитали, так называемыми π -электронами. Соединения с кратными связями обладают повышенной реакционной способностью, большой поляризуемостью, характеризуются сильным влиянием донорных и акцепторных заместителей на электронную структуру и спектры поглощения. Электронные спектры поглощения сопряженных молекул в видимой и ближней УФ-области обусловлены возбуждениями π -электронов.

Ненасыщенные органические молекулы чаще всего плоские. Поэтому все атомные орбитали валентной оболочки можно разбить на σ и π , причем первые симметричны, а вторые антисимметричны относительно отражения в плоскости молекулы. Например, у молекулы этилена есть десять σ -АО и две 2π -АО.

σ , π -Приближение заключается в том, что вместо решения вариационной задачи для всех валентных электронов решаются уравнения только для π -электронов, σ -АО считаются неполяризованными и включаются в ядерный остов. Другими словами, предполагают, что π -электроны движутся в потенциальном поле, создаваемом ядрами и σ -электронами. Эта плодотворная идея принадлежит Э. Хюккелю (1931). Так, для этилена вместо 12 электронов рассматриваются только два π -электрона. Для антрацена, например, упрощения еще более значительны: вместо 66 атомных орбиталей необходимо рассмотреть только 14.

Одно из обоснований σ , π -приближения состоит в том, что энергетические уровни σ -орбиталей расположены значительно ниже уровней π -орбиталей. Однако это общее положение имеет немало исключений, выявленных как расчетным, так и экспериментальным (фотоэлектронные спектры) путем. Как показывает рис. 7.5, даже в молекуле бензола энергетические уровни π -МО «прослоены» уровнями σ -орбиталей.

Тем не менее для многих задач σ , π -приближение является достаточно надежным, так как различная симметрия σ , π -орбиталей, определяемая наличием плоскости симметрии, препятствует их взаимодействию. П. Ликос и Р. Парр показали, что, используя вариационный принцип, можно дать достаточно строгое обоснование отдельному рассмотрению σ - и π -электронов.

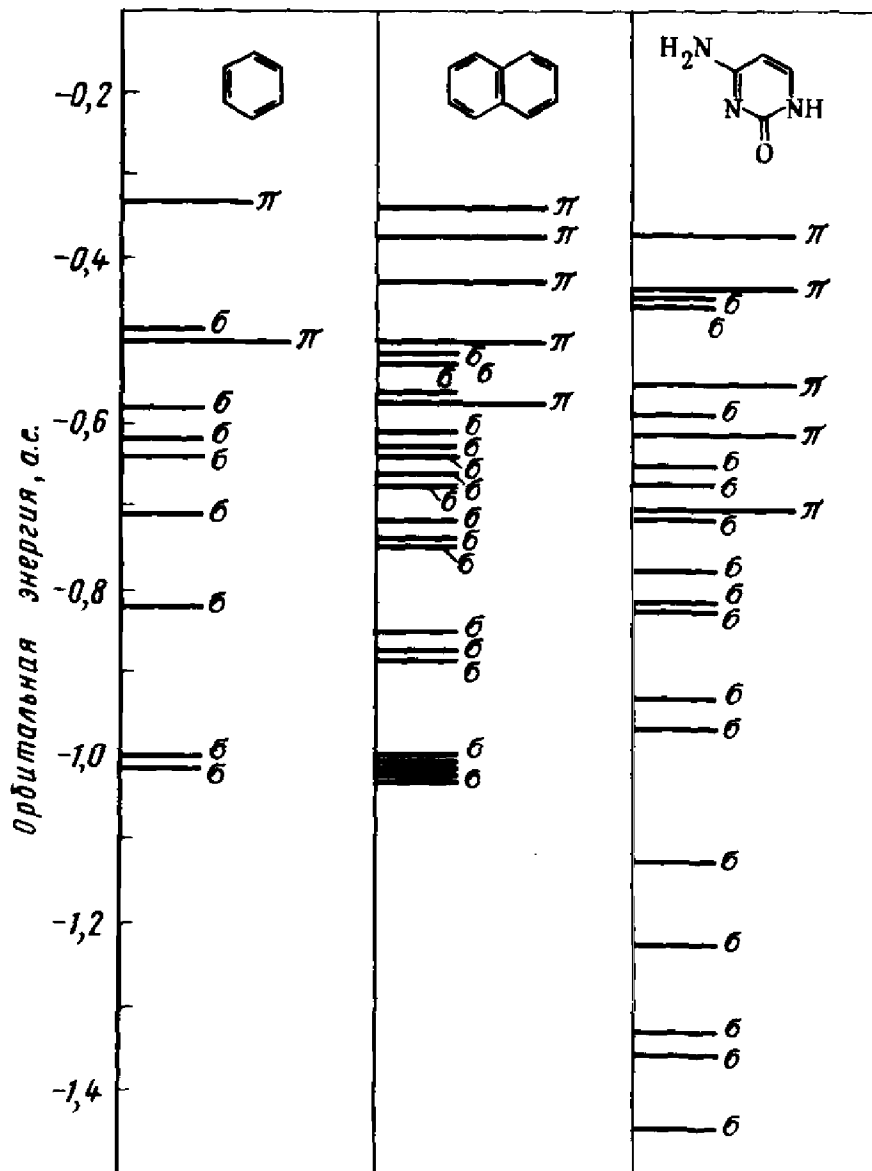


Рис. 7.5. Диаграмма расположений энергетических уровней МО молекул нафталина и цитозина

7.5.1. Метод Паризера—Парра—Попла (ППП)

В σ , π -приближении уравнения метода CNDO значительно упрощаются. Каждый атом будет иметь только одну орбиталь. Индексы μ и ν совпадают с обозначениями А и В. Тогда в пренебрежении интегралами проникновения и перекрытия можно записать в виде

$$F_{\mu\mu} = -I_{\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} (P_{\nu\nu} - Z_{\nu}) \gamma_{\mu\nu};$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu},$$

где $I_{\mu} (= -U_{\mu\mu})$ — потенциал ионизации валентного $s\sigma$ электрона.

Уравнения (7.63) были предложены Дж. Поплом (1953). Метод Попла, чаще его называют методом Паризера—Парра—Поппа (ППП), — это весьма точный полуэмпирический метод*. Вначале метод был параметризован для воспроизведения электронных спектров молекул. Позднее Дьюар (1965) предложил новую параметризацию для расчета свойств молекул в основных электронных состояниях.

7.5.1.1. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Как видно из уравнений (7.63), в методе ППП имеется три основных параметра. Величины I_μ представляют энергии электронов на атомных $2p_z$ -, $3p_z$ -орбиталях. Значения I_μ для sp^2 -гибридизованных атомов, поставляющих в π -систему один или два электрона, представлены в табл. 7.15. Там же даны значения величин сродства к электрону A_μ для атомов в соответствующих валентных состояниях, необходимые для определения $\gamma_{\mu\mu}$ по соотношению (7.64).

Таблица 7.15. Ионизационные потенциалы (I_μ) и сродство к электрону (A_μ) π -орбиталей валентных состояний атомов второго и третьего периодов

Атом	Валентное состояние	I_μ^* , эВ	A_μ , эВ
C	$tr\ tr\ tr\ \pi$	11,16	0,03
N	$tr^2\ tr\ tr\ \pi$	14,12	1,78
O	$tr^2\ tr^2\ tr\ \pi$	17,70	2,47
S	$tr^2\ tr^2\ tr\ \pi$	12,70	2,76
N	$tr\ tr\ tr\ \pi^2$	28,72	11,96
O	$tr^2\ tr\ tr\ \pi^2$	34,12	15,30
S	$tr^2\ tr\ tr\ \pi^2$	22,97	11,05
Cl	$sp^2\ p^2\ p^2$	26,37	11,05
F	$sp^2\ p^2\ p^2$	40,70	18,52

*Для атомов, вносящих 2 π -электрона, приведены значения второго потенциала ионизации.

Одноцентровые кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\mu} = (\mu\mu | \mu\mu)$ можно вычислить, пользуясь АО хартри-фоковского типа (при использовании СТО-функций получаются сильно завышенные значения). Более практичным является использование соотношения

*Иногда подразделяют метод Паризера—Парра—Поппа на два метода: метод Поппа и метод Паризера—Парра. Под методом Поппа понимают уравнения Рутана в приближении НДП и π -электронном приближении. Метод Паризера—Парра — метод конфигурационного взаимодействия (см. далее).

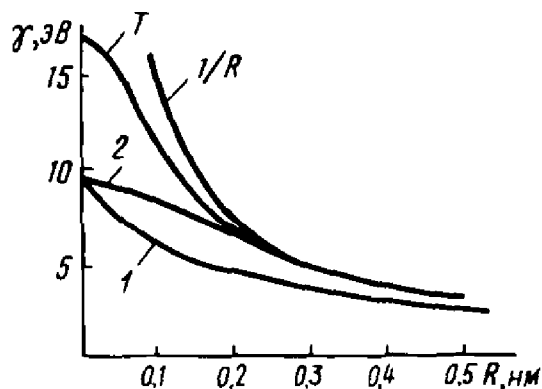


Рис. 7.6. Зависимость двухцентрового кулоновского интеграла отталкивания γ от межъядерного расстояния R :

T — теоретическая кривая; 1 — кривая Матага—Нишимото; 2 — кривая Оно; $1/R$ — кривая e^2/R

$$\gamma_{\mu\nu} \rightarrow \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad \text{при} \quad r_{\mu\nu} \rightarrow \infty.$$

Первое условие не требует пояснений, второе же вытекает из того факта, что при больших межатомных расстояниях отталкивание двух пространственно распределенных зарядов должно аппроксимироваться отталкиванием точечных зарядов. Наиболее часто используют аналитические соотношения Матага—Нишимото

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{r_{\mu\nu} + a_{\mu\nu}} \quad (7.66)$$

или Оно

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{(r_{\mu\nu}^2 + a_{\mu\nu}^2)^{1/2}}, \quad (7.67)$$

где

$$a_{\mu\nu} = \frac{2}{\gamma_{\mu\mu} + \gamma_{\nu\nu}}. \quad (7.68)$$

На рис. 7.6 даны зависимости кулоновских интегралов $\gamma_{\mu\nu}$ от $r_{\mu\nu}$ для различных оценок.

Резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu}$ является основным «подгоночным» параметром. Опыт расчетов показывает, что величину $\beta_{\mu\nu}$ не удастся параметризовать так, чтобы одновременно удовлетворительно описывать свойства основного и возбужденных состояний, например

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu} - A_{\mu}. \quad (7.64)$$

Формула (7.64) справедлива для атома μ , вносящего в π -электронную систему молекулы один π -электрон. Для атома, вносящего два π -электрона, значение $\gamma_{\mu\mu}$ вычисляется как

$$\gamma_{\mu\mu} = I_{\mu}^{(2)} - I_{\mu}^{(1)}, \quad (7.65)$$

где $I_{\mu}^{(2)}$ и $I_{\mu}^{(1)}$ — соответственно 2-й и 1-й потенциалы ионизации.

Двухцентровые кулоновские интегралы $\gamma_{\mu\nu}$ должны зависеть от межатомного расстояния $r_{\mu\nu}$ так, чтобы удовлетворять граничным условиям:

$$\gamma_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\mu} \quad \text{при} \quad r_{\mu\nu} = 0,$$

теплоты образования и спектра поглощения. Поэтому существуют специальные параметризации $\beta_{\mu\nu}$, ориентированные на расчет спектральных свойств молекул. Наиболее часто применяются и дают неплохие результаты следующие формулы для оценки $\beta_{\mu\nu}$:

$$\beta_{\mu\nu} = A_0 + A_1 P_{\mu\nu}; \quad (7.69)$$

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \frac{dS_{\mu\nu}}{dr_{\mu\nu}}, \quad (7.70)$$

где $P_{\mu\nu}$ — π -электронный порядок связи между атомами μ и ν , константы A_0 и A_1 подбирают так, чтобы лучше всего воспроизвести спектральные свойства. В табл. 7.16 приведены значения A_0 , A_1 для связей C—X, применяемые в расчетах электронных спектров поглощения.

Соотношение (7.70), полученное Линдербергом, интересно тем, что оно не содержит эмпирических параметров.

Таблица 7.16. Величины A_0 и A_1 для расчета спектров поглощения с использованием соотношения (7.69)

Связь	A_0 , эВ	A_1 , эВ
C—C	—2,04	—0,51
C—N	—2,24	—0,53
C—O	—2,44	—0,56
C—S	—0,73	—0,32

Предложенный Паризером и Парром метод конфигурационного взаимодействия для расчета свойств электронно-возбужденных состояний состоит в следующем. Запишем волновую функцию возбужденных синглетных и триплетных состояний, возникающих при переходе электрона с орбитали φ_i на орбиталь φ_k :

$${}^{1,3}\Phi_{i \rightarrow k} = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} [\det \{ \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \dots \varphi_i(2i-1) \bar{\varphi}_i(2i) \dots \bar{\varphi}_n(2n) \} \pm \pm \det \{ \varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2) \dots \bar{\varphi}_i(2i-1) \varphi_k(2i) \dots \bar{\varphi}_n(2n) \}]. \quad (7.71)$$

Знаки «+» и «—» употребляются соответственно для синглетной и триплетной конфигурации. Подставляя функции (7.71) в выражение для полной энергии (1.34), можно вычислить энергию возбужденного состояния заданной мультиплетности. Разность полной энергии основного и возбужденного состояний определяет энергию перехода и может быть сравнена с экспериментально наблюдаемыми энергетическими характеристиками.

Единственная конфигурация, представленная уравнением (7.71),

в общем случае является плохим приближением к возбужденному состоянию. Как правило, одна конфигурация удовлетворительно описывает только свойства низших синглетного и триплетного уровней. Чаще всего волновую функцию возбужденного состояния записывают в виде линейной комбинации нескольких спин-определенных конфигураций типа (7.71) данной мультиплетности:

$$\Psi = \sum_{i, k} T_{i \rightarrow k} \Phi_{i \rightarrow k}. \quad (7.72)$$

Коэффициенты $T_{i \rightarrow k}$ можно найти, используя вариационный принцип (метод КВ, см. разд. 4.4.1). Орбитали ϕ_i являются хартри-фоксовскими, поэтому матричные элементы $\langle \Phi_{i \rightarrow k} | H^\pi | \Phi_{j \rightarrow l} \rangle$, где H^π — π -электронный гамильтониан молекулы, например, для синглета могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} \langle {}^1\Phi_{i \rightarrow k} | H^\pi | {}^1\Phi_{j \rightarrow l} \rangle &\equiv H_{i \rightarrow k, j \rightarrow l} = \delta_{ij} \delta_{kl} E_0 + \\ &+ \delta_{kl} \varepsilon_k - \delta_{ij} \varepsilon_i - (jk | il) + 2(jk | li). \end{aligned} \quad (7.73)$$

В случае триплетных возбуждений последний член в (7.73) отсутствует.

В приближении НДП интегралы $(ij | kl)$ имеют вид

$$(ij | kl) = \sum c_{\mu i} c_{\mu k} c_{\nu j} c_{\nu l} \gamma_{\mu\nu}. \quad (7.74)$$

Вычитая из (7.73) энергию основного состояния E_0 и принимая во внимание (7.74), матричные элементы $H_{i \rightarrow k, j \rightarrow l}$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} H_{i \rightarrow k, j \rightarrow l} &= \delta_{ij} \delta_{kl} (\varepsilon_k - \varepsilon_i) + \sum_{\mu\nu} [2(1-f) c_{\mu j} c_{\mu l} c_{\nu i} c_{\nu k} - \\ &- c_{\mu j} c_{\mu i} c_{\nu k} c_{\nu l}] \gamma_{\mu\nu}, \end{aligned} \quad (7.75)$$

где f — постоянная, равная нулю для синглетных и единице для триплетных возбуждений.

Матрица, построенная из элементов (7.75), называется *матрицей конфигурационного взаимодействия*. Ее диагонализация дает возможность получить энергии спектральных переходов и коэффициенты $T_{i \rightarrow k}$. Интенсивность перехода можно вычислить, зная квадрат дипольного момента перехода $\vec{D}$:

$$f = 1,085 \cdot 10^{11} \nu |\vec{D}|^2, \quad (7.76)$$

где

$$D^2 = D_x^2 + D_y^2, \quad (7.77)$$

$$D_x = \sqrt{2} \sum_{i, k} \sum_{\nu} T_{i \rightarrow k} c_{\nu i} c_{\nu k} x_{\nu}. \quad (7.78)$$

Электронный переход может быть разрешен не для всех составляющих дипольного момента. Возможны ситуации, когда одна из проекций дипольного момента перехода, например на ось x , равна нулю. Если ориентировать молекулы определенным образом (например, под действием электрического или магнитного поля, в кристаллах и т. д.), то поглощение света будет существенно зависеть от его поляризации. Таким образом, возникает еще одна экспериментальная характеристика полосы поглощения — поляризация перехода. Количественной мерой поляризации перехода служит угол α , определенный из соотношения

$$\operatorname{ctg} \alpha = \frac{D_x}{D_y}. \quad (7.79)$$

Важной характеристикой возбужденной молекулы является распределение электронной плотности. Элементы матрицы плотности $P_{\mu\nu}$ для возбужденного состояния вычисляют как

$${}^{1,3}P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^0 + \sum_{i,k} {}^{1,3}T_{i \rightarrow k}^2 (c_{\mu k} c_{\nu k} - c_{\mu i} c_{\nu i}), \quad (7.80)$$

где $P_{\mu\nu}^0$ — элементы матрицы плотности основного состояния.

Многочисленными исследованиями показано, что для удовлетворительного расчета спектров достаточно в разложении (7.72) учесть 20—25 однократно возбужденных конфигураций. Увеличение числа учитываемых конфигураций, а также включение двукратно возбужденных конфигураций оказывают влияние на интенсивности переходов и распределение электронной плотности, но не на энергетические характеристики.

Отметим также, что синглетные и триплетные состояния имеют различное значение энергии корреляции, в связи с чем с помощью одного набора резонансных интегралов β нельзя одновременно одинаково удовлетворительно вычислить энергии синглетных и триплетных уровней. Поэтому для расчета триплетных возбуждений используют чаще всего специально откалиброванные значения β .

Рис. 7.7 иллюстрирует точность теоретической оценки энергии и интенсивности переходов в молекулах анилина, фенола и гидрохинона. Представленные спектральные кривые содержат кроме синглет-синглетных переходов также синглет-триплетное поглощение, запрещенное правилами отбора по спину, но проявляющееся с малой интенсивностью в растворителях, содержащих тяжелые атомы, например атомы иода, которые увеличивают эффекты спин-орбитального взаимодействия. Положение вертикальных прямых определяет рассчитанные энергии переходов, высота прямых пропорциональна вычисленной интенсивности поглощения.

Как видно из рис. 7.7, метод ППП дает возможность весьма удовлетворительно описать экспериментальную кривую поглоще-

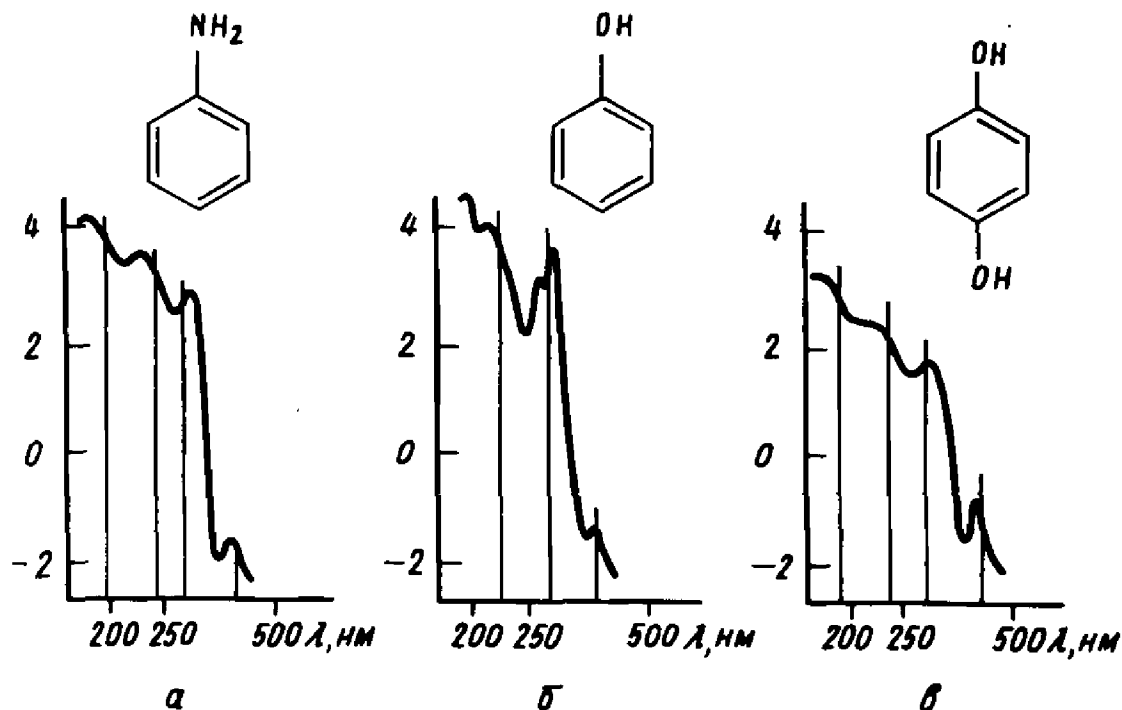


Рис. 7.7. Спектры поглощения молекул анилина (а), фенола (б) и гидрохинона (в)

ния. Точность оценки энергий синглет-синглетных переходов составляет 0,1—0,2 эВ (3—5%), совпадение для интенсивностей переходов обычно хуже, ошибка может составлять 40—50%.

7.5.1.2. ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МЕТОДА ППП ДЛЯ РАСЧЕТА СВОЙСТВ ОСНОВНЫХ СОСТОЯНИЙ

Как указывалось выше, не удастся в рамках одного набора параметров метода ППП с одинаково хорошей точностью воспроизвести свойства основного и возбужденного состояний. В связи с этим Дьюар с сотр. разработали параметризацию метода ППП, специально приспособленную для расчета свойств основных состояний, в первую очередь теплоты атомизации* органических молекул. Точность метода Дьюара в предсказании энергий основных состояний сопряженных молекул составляет 0,1—0,2%, или ~12—20 кДж/моль, что вполне достаточно для решения большинства задач. Схематично изложим параметризацию Дьюара. Энергия связи молекулы ($E_{св}$) записывается в виде суммы:

$$E_{св} = E_{\sigma-св} + E_{\pi-св}, \quad (7.81)$$

где $E_{\sigma-св}$ — энергия σ -связей; $E_{\pi-св}$ — энергия π -связывания.

*Теплота атомизации ΔH — это энергия, необходимая для превращения молекулы в изолированные атомы. Для нахождения экспериментальных значений ΔH используют данные по теплотам сгорания. Экспериментальные значения ΔH относятся к 298 К, расчет ведется при 0 К, поэтому для сравнения экспериментальные величины следует экстраполировать к 0 К.

Энергию всех σ -связей в молекуле можно представить как

$$E_{\sigma-\text{св}} = \sum_{N_X} N_X E_{\text{C-X}} + \sum_{N_{\text{X-H}}} N_{\text{X-H}} E_{\text{X-H}}, \quad (7.82)$$

где N_X — число связей C—X ($X = \text{C, N, O, S}$); $N_{\text{X-H}}$ — число связей X—H; $E_{\text{C-X}}$ и $E_{\text{X-H}}$ — соответственно энергия связей C—X и X—H.

π -Связевую энергию $E_{\pi-\text{св}}$ определяют как разность между π -электронной энергией молекулы и энергиями π -электронов изолированных атомов.

Энергию связи молекулы $E_{\text{св}}$ можно сравнить с теплотой атомизации молекул из атомов в газовой фазе, приняв ряд упрощающих предположений. Теплоту атомизации ΔH^T при температуре T запишем как

$$-\Delta H^T = E_{\text{св}} - \sum_i (1/2) h\nu_i + \int_0^T C_p dT, \quad (7.83)$$

где ν_i — частота нормальных колебаний; $\sum_i (1/2) h\nu_i$ — нулевая колебательная энергия; C_p — теплоемкость при постоянном давлении. Величины ΔH ($T = 298$ К) известны для некоторых углеводородов и гетероатомных систем, в то время как надежные данные относительно ν_i и C_p обычно отсутствуют. Положение, однако, не безнадежно, так как известно, что для насыщенных молекул теплоты образования можно с хорошей точностью вычислять по аддитивной схеме. Если считать, что ситуация не меняется для сопряженных соединений, т. е. энергию σ -связей можно считать аддитивной функцией, то в этом случае энергии σ -связей можно подобрать так, чтобы включить поправку на температуру. Нулевую колебательную энергию включают обычно в величину $E_{\pi-\text{св}}$. Это дает возможность записать теплоту атомизации в виде

$$-\Delta H^T = E_{\pi-\text{св}} + \sum_{N_X} E_{\text{C-X}}^T + \sum_{N_{\text{X-H}}} N_{\text{X-H}} E_{\text{X-H}}^T. \quad (7.84)$$

Величины энергий X—H-связей считают постоянными, и их значения подобраны Дьюаром по ряду стандартных соединений (см. табл. 7.17).

Если значения энергий и длин связей X—H можно считать постоянными для различных молекул, то значения энергий связей C—X существенно меняются от одной молекулы к другой. В связи с этим энергии σ -связей C—X предложено оценивать с помощью потенциала Морзе (7.85) с эмпирическими параметрами D_0 , a_0 и r_0 :

$$E_{C-X}(r) = D_0 \{1 - \exp[a_0(r_0 - r)]\}^2 - D_0, \quad (7.85)$$

где r — межатомное расстояние C—X в молекуле, нм; a_0 — постоянная Морзе, нм⁻¹; D_0 — энергия связи при равновесной длине r_0 , эВ.

Таблица 7.17. Энергии связей X—H в методе Дьюара

Связь	Энергия, эВ
C—H	4,4375
Ö—H	4,4390
Š—H	3,5998
N—H	4,3753
N—H	4,2018

Значения D_0 , r_0 и a_0 для связей C—X приведены в табл. 7.18.

Таблица 7.18. Параметры потенциала Морзе для связей C—X

Связь	D_0 , эВ	r_0 , нм	a_0 , нм ⁻¹
C—C	3,9408	0,1512	20,022
C—N	3,3463	0,1448	19,209
C—O	3,9987	0,1395	17,870
C—S	3,2783	0,1802	19,663

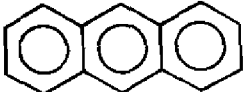
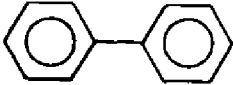
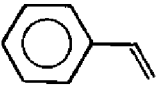
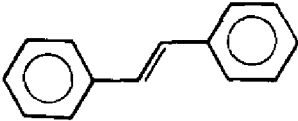
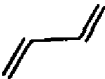
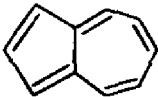
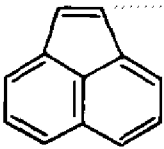
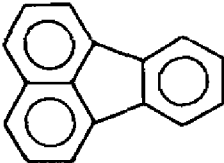
Параметры $\beta_{\mu\nu}$ в методе Дьюара определяют по уравнению

$$\beta_{\mu\nu} = K_{\mu\nu} S_{\mu\nu}, \quad (7.86)$$

где $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания p_z -АО, а константы подбираются так, чтобы лучше воспроизвести экспериментальные данные по теплотам образования модельных соединений.

В табл. 7.19 приведены рассчитанные значения теплот атомизации сопряженных углеводородов совместно с имеющимися экспериментальными значениями. За исключением последних четырех соединений, разница между теоретическими и наблюдаемыми величинами составляет ~0,03 эВ (ошибка ~0,03%). Совпадение для *цис*-бутадиена, азулена, аценафтилена и флуорантена значительно хуже: рассчитанные значения теплот атомизации превышают экспериментальные величины в среднем на 0,4 эВ (0,4%).

Таблица 7.19. Теплоты атомизации сопряженных углеводородов

Соединение	Формула	ΔH , эВ		Ошибка	
		расчи- танная	экспери- менталь- ная	эВ	%
Бензол		57,16	57,16	0	0
Нафталин		90,61	90,61	0	0
Антрацен		123,89	123,93	-0,04	0,03
Дифенил		109,75	109,76	-0,01	0,01
Стирол		75,91	75,83	0,08	0,10
Стильбен		128,53	128,48	0,05	0,04
<i>транс</i> -бутадиен		42,05	42,05	0	0
<i>цис</i> -бутадиен		42,08	41,95	0,13	0,31
Азулен		89,46	89,19	0,27	0,30
Аценафтилен		104,86	104,32	0,54	0,52
Флуорантен		138,67	138,11	0,56	0,40

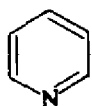
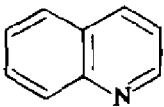
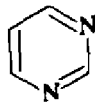
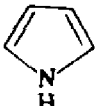
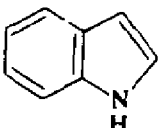
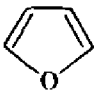
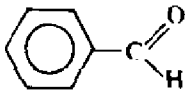
Столь значительное отличие (ошибка возросла в 10 раз) может быть объяснено наличием в этих молекулах пространственных препятствий (*цис*-бутадиен) или напряженных циклов (азулен, аценафтилен, флуорантен). Вследствие этих эффектов молекулы становятся менее стабильными, поэтому рассчитанные значения теплот атомизации превышают наблюдаемые. Учесть напряжения циклов и пространственные затруднения в методе ППП невозможно, эта сла-

бость π -электронных теорий преодолевается во всевалентных методах, например в методах MINDO/3, MNDO, *ab initio*.

Теплоты атомизации некоторых сопряженных молекул, содержащих гетероатомы N, O, представлены в табл. 7.20.

Точность расчетов теплот атомизации для гетероатомных молекул существенно ниже по сравнению с сопряженными углеводородами, хотя и остается достаточно высокой (средняя ошибка в энергии 0,15 эВ). В большинстве случаев отличие рассчитанных и экспериментальных значений находят в пределах ошибки эксперимента. Отметим, что многие термохимические данные по теплотам сгорания сопряженных систем были получены ~30 лет назад, когда методика измерения была не столь точна, как в настоящее время.

Таблица 7.20. Теплоты атомизации молекул с гетероатомами

Соединение	Формула	ΔH , эВ		Ошибка	
		расчи- танная	экспери- менталь- ная	эВ	%
Пиридин		51,87	51,79	0,08	0,15
Хинолин		85,32	85,18	0,14	0,16
Пиримидин		46,86	46,99	-0,13	0,28
Пиррол		44,77	44,77	0	0
Индол		78,44	78,06	0,38	0,49
Фуран		41,56	41,52	0,04	0,10
Бензальдегид		68,51	68,27	0,24	0,35

Вычисление геометрической структуры молекулы в основном состоянии можно проводить, находя минимум полной энергии в зависимости от длин связей и валентных углов. Существует второй

путь, более простой, но менее строгий. Считая, что валентные углы в сопряженных системах близки к 120 или 108° (в пятичленных циклах)*, можно вычислить длины связей, используя предложенную Ч. Коулсоном и А. Голубиевским зависимость между π -электронным порядком связи [см. соотношение (8.72)] и ее длиной:

$$R_{\mu\nu} = A - BP_{\mu\nu}, \quad (7.87)$$

A и B — эмпирические константы.

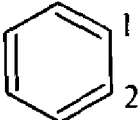
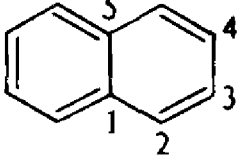
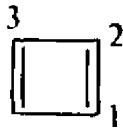
Константы A и B в уравнении (7.87) и константы $K_{\mu\nu}$ в уравнении (7.86) сведены в табл. 7.21.

Таблица 7.21. Параметры уравнений (7.86), (7.87)

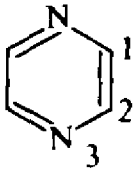
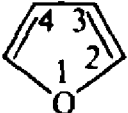
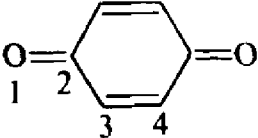
Связь	A , нм	B , нм	β , эВ
C—C	0,1512	0,0174	6,9270
C—N	0,1448	0,0178	6,9612
C—O	0,1395	0,0165	9,2246
C—S	0,1802	0,0229	15,7265

В тех случаях, когда были проведены расчеты геометрии с прямой минимизацией энергии и по соотношению порядок связи — длина связи (7.87), рассчитанные двумя способами значения отличались в среднем на 0,0001—0,0002 нм.

Таблица 7.22. Сравнение рассчитанных и экспериментальных длин связей сопряженных молекул

Соединение	Связь	Длина связи, нм	
		рассчитанная	экспериментальная
	1—2	0,1397	0,1397
	1—2	0,1428	0,1421
	2—3	0,1373	0,1363
	3—4	0,1423	0,1415
	1—5	0,1403	0,1418
	1—2	0,1338	—
	2—3	0,1512	—

*Рентгеноструктурные исследования подтверждают, что отклонения не превышают 3—4°.

Соединение	Связь	Длина связи, нм	
		рассчитанная	экспериментальная
	1—2	0,1338	0,1388
	2—3	0,1333	0,1334
	1—2	0,1364	0,1371
	2—3	0,1351	0,1354
	3—4	0,1450	0,1440
	1—2	0,1256	0,1222
	2—3	0,1471	0,1477
	3—4	0,1348	0,1322

Ошибка в вычислении (см. табл. 7.22) составляет 0,001 нм, экспериментальная точность — 0,001–0,004 нм. Соотношение (7.87) может быть использовано для расчета геометрического строения возбужденных состояний. Для этого необходимо порядок связи в возбужденном состоянии подставить в уравнение (7.87). Экспериментальные данные по геометрии возбужденных состояний крайне трудно получить. В то же время знание их необходимо для исследования механизмов дезактивации электронного возбуждения, определения реакционной способности, которая обычно крайне отличается от основного.

7.5.2. Метод Хюккеля

Несамосогласованным вариантом метода ППП, в котором пренебрегают интегралами $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, является метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ), предложенный Э. Хюккелем еще в 1931 г. В этом методе основные интегралы $H_{\mu\nu}$ не вычисляются точно, а рассматриваются как параметры, обозначаемые

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu}, \quad H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}. \quad (7.88)$$

Здесь α_{μ} — кулоновский интеграл, достаточно хорошей оценкой которого является потенциал ионизации электрона, находящегося на АО изолированного атома.

Кроме того, вводится еще одно приближение

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (7.89)$$

и уравнения (7.48) сводятся к системе

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0, \quad (7.90)$$

которая имеет нетривиальные решения при равенстве нулю детерминанта:

$$|H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}| = 0. \quad (7.91)$$

Обычно в методе Хюккеля полагают

$$\beta_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{если атомы } \mu \text{ и } \nu \text{ соединены ковалентной связью,} \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Полная энергия молекулы есть сумма энергий орбиталей с учетом их заполненности [сравните с соотношением (7.54)]:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i, \quad (7.92)$$

где n_i — число заполнения МО электронами ($n_i = 2, 1$ или 0).

Метод МОХ — простейший расчетный качественный метод квантовой химии. Метод имел и продолжает иметь важное значение в процессе внедрения понятий и языка квантовой химии во все основные представления о строении, свойствах и реакциях химических соединений. Детальный обзор приложений метода МОХ дан в следующей главе.

* * *

Мы рассмотрели основные полуэмпирические методы расчета молекул в порядке их упрощения. Последовательность же их исторического возникновения прямо противоположна: 1931 г. — метод МОХ, 1953 г. — метод ППП, 1965 г. — метод CNDO. Это неудивительно, так как численная реализация методов требует применения ЭВМ, совершенствование которых стимулирует развитие тех или иных методов расчета. На схеме приведена иерархия основных современных методов квантовой химии.

Литература

Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. — М.: Наука, 1976.

Монография, посвященная теории всевалентных полуэмпирических методов. Приведены алгоритмы и программы методов CNDO и INDO в различных параметризациях, написанные на языке Алгол-60 применительно к ЭВМ БЭСМ-6.

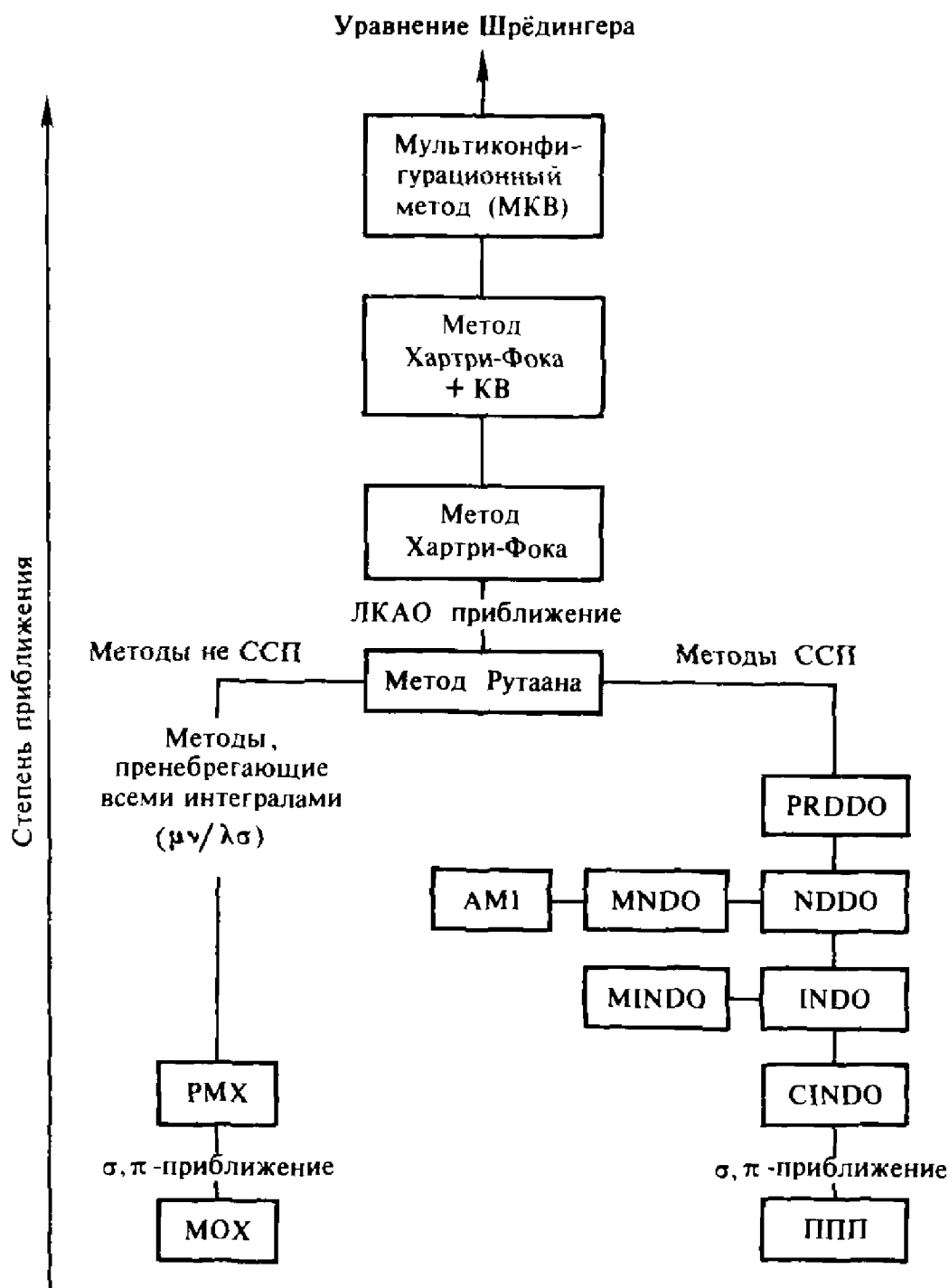
Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.

Обширная монография, в которой отражено развитие полуэмпирических теорий квантовой химии и их применение к расчету свойств основных состояний органических систем.

Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А. Прикладная квантовая химия. — М.: Химия, 1979.

В монографии подробно рассматриваются квантово-химические методы расчета и их применение к изучению химических реакций.

Мияки В. И., Сивкин Б. Я., Мияев Р. М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. — М.: Химия, 1986.



Монография посвящена детальному анализу применения различных квантово-химических методов и изучению механизмов важнейших органических реакций.

Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. — М.: Мир, 1980. Т. 1,2.

Двухтомная монография составлена из статей ведущих специалистов в соответствующих областях квантовой химии. Приведены основные современные методы расчета и их применение к решению конкретных проблем химии.

Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate Molecular Orbital Theory. — N. Y. Mc Graw-Hill, 1970.

Четкое и ясное изложение теории и приложений основных полуэмпирических методов CNDO и INDO.

Кларк Т. Компьютерная химия. — М.: Мир, 1990.

Практическое руководство по реализации расчетных методов квантовой химии с использованием ЭВМ.

ГЛАВА 8

СВОЙСТВА π -СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Первым методом молекулярных орбиталей, который можно было использовать для расчета свойств многоатомных молекул, явился метод МО Хюккеля*. Уравнения (7.89), (7.90) были построены на ассоциациях с формализмом теории Слэтера и Блоха для описания поведения электронов в металле. Однако основной идеей метода, не вытекающей из какой-либо теории, является введение заимствованного из строения двухатомных молекул представления о возможности раздельного рассмотрения σ - и π -электронов.

Легкость расчетов по методу Хюккеля привела к тому, что внедрение языка и понятий квантовой теории в органическую химию в основном велось на основе изучения свойств π -сопряженных молекул. Вероятно, и в настоящее время теория сопряженных соединений является наиболее разработанной областью квантовой химии. В данной главе ставится цель объяснить, как и в какой мере с помощью расчетов можно изучать и прогнозировать свойства π -сопряженных систем. Будем использовать, как правило, метод МОХ, так как его применение не требует ЭВМ и вполне оказывается достаточным иметь микрокалькулятор. Метод МОХ позволяет осуществить расчеты в полной мере и пояснить принципы, на которых основаны и расчеты более сложными методами ССП МО.

8.1. РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В МЕТОДЕ МОХ. АННУЛЕНЫ

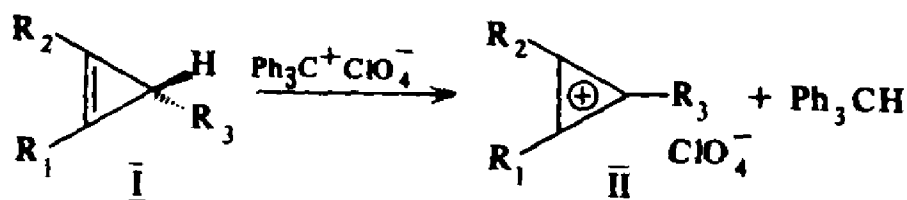
Наиболее яркой демонстрацией успеха метода МОХ, его описательных и предсказательных возможностей является расчет энергетических уровней и относительной устойчивости сопряженных моноциклических полиенов (аннулены), методы получения и химия которых хорошо разработаны. Для этих соединений принято обозначение $[N]$ -аннулен, где N — число атомов в цикле. Например, бензол — $[6]$ -аннулен, циклооктатетраен — $[8]$ -аннулен.

Рассмотрим, продвигаясь от низших аннуленов к высшим, схему расчета энергетических уровней (энергий МО) в методе Хюккеля, а также выводы, которые можно сделать на основании таких расчетов.

*Эрих Хюккель (1896—1980) — немецкий физик, большинство работ которого связано с решением химических проблем. Совместно с П. Дебаем и Л. Онзагером им разработана теория сильных электролитов (теория Дебая—Хюккеля). Ему принадлежит одна из наиболее плодотворных идей в теории строения сопряженных систем — идея σ , π -приближения. Э. Хюккель сформулировал правило ароматичности $4n+2$, предложил метод расчета π -электронных систем, носящих его имя.

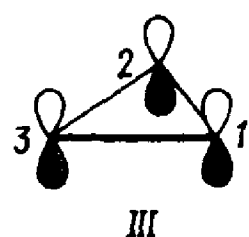
8.1.1. Система циклопропенила

Рассмотрим получение и решение уравнений метода МОХ на конкретном примере расчета π -энергетических уровней циклопропенильной системы. Устойчивыми являются катионы, производные которых синтезируются отнятием гидрид-иона от молекул легкодоступных циклопропенов:



Три гибридные орбитали углеродных атомов цикла образуют систему σ -связей молекулы, а три p_z -орбитали служат базисом π -МО циклопропенильной системы.

Пронумеруем p_z -орбитали отдельных атомов углерода и будем искать МО в виде их линейной комбинации типа



$$\Psi_i = c_{1i} \chi_1 + c_{2i} \chi_2 + c_{3i} \chi_3, \quad (8.1)$$

где χ_1, χ_2, χ_3 — атомные p_z -орбитали, например слэтеровского типа.

Задача состоит в нахождении коэффициентов $c_{\mu i}$ атомных орбиталей и энергии E_i молекулярных орбиталей, определяемых решением системы линейных однородных уравнений

$$\sum_{\mu=1}^3 c_{\mu i} (H_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (8.2)$$

Соответствующее секулярное уравнение записывается как

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} \end{vmatrix} = 0. \quad (8.3)$$

Учитывая приближения метода Хюккеля (см. гл. 7), можно переписать уравнение (8.3) в виде

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (8.4)$$

где α и β — соответственно кулоновский и резонансный интегралы метода МОХ, определенные выше.

Каждую строку (или колонку) определителя разделим на β и введем обозначение

$$\frac{\alpha - E}{\beta} = x. \quad (8.5)$$

Тогда секулярное уравнение примет вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.6)$$

Раскрывая определитель (8.6), получаем характеристическое уравнение

$$x^3 - 3x + 2 = 0.$$

Это уравнение имеет, очевидно, три действительных корня:

$$x_1 = -2; x_2 = x_3 = 1;$$

они с учетом (8.5) соответствуют трем энергетическим уровням:

$$E_1 = \alpha + 2\beta; E_2 = E_3 = \alpha - \beta.$$

Величины кулоновского α - и резонансного β -интегралов отрицательны. Это означает, что уровень E_1 соответствует связывающей МО, энергия которой ниже, чем α , т. е. энергии электрона на p_z -АО изолированного углерода sp^2 -гибридизованного атома, которая принимается за условный нулевой уровень. Вырожденные уровни E_2 и E_3 , наоборот, лежат выше нулевого уровня и принадлежат антисвязывающим МО (рис. 8.1).

Заполнение энергетических уровней электронами происходит по обычному принципу стремления системы к минимальной энергии и максимально возможной мультиплетности.

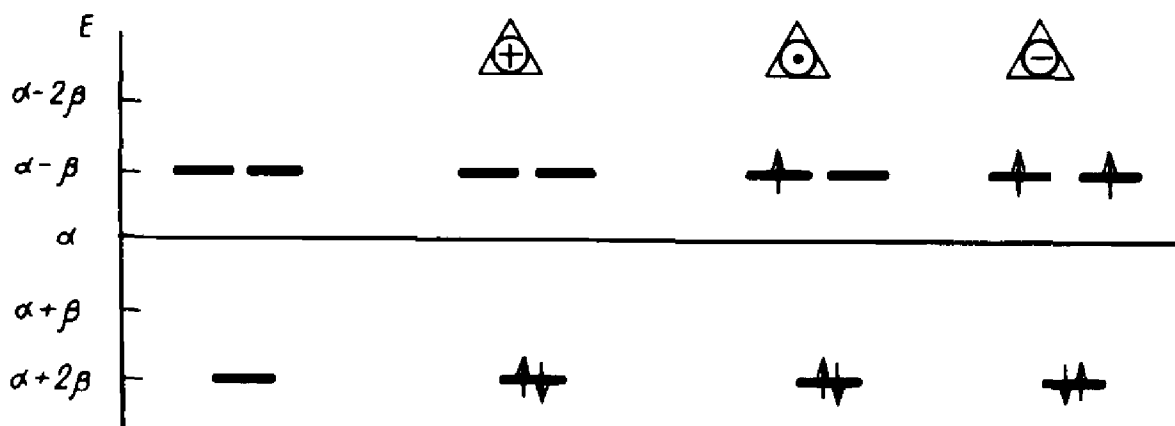
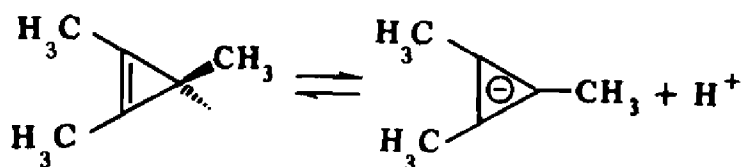


Рис. 8.1. Энергетические уровни π -МО циклопропенильной системы и их заполнение электронами в катионе, радикале и анионе

Радикал циклопропенила интересен с точки зрения теории. Третий электрон с равным основанием может быть помещен на любую из двух вырожденных антисвязывающих МО, и, согласно теореме Яна—Теллера (см. гл. 5), симметрия ядерной конфигурации молекулы должна быть нарушена.

Расположение третьего π -электрона на антисвязывающей МО приводит к тому, что π -электронная энергия циклопропенильного радикала $(\text{CH})_3$ оказывается выше, чем π -электронная энергия циклопропенильного катиона $(\text{CH})_3^+$. По этой причине одноэлектронное электрохимическое восстановление устойчивого катиона трифенилциклопропенила $(\text{II})(R_1 = R_2 = R_3 = \text{Ph})$ требует более высокого потенциала, чем для других карбокатионов.

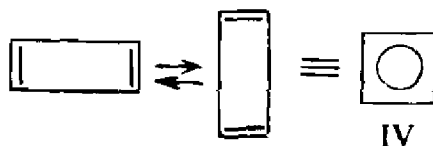
В циклопропенильном анионе четвертый электрон, заселяющий π -МО, занимает в соответствии с правилом максимальной мультиплетности вторую вырожденную МО. Анион, следовательно, должен иметь триплетное бирадикальное основное состояние. Это состояние крайне не стабильно, так как два электрона находятся на антисвязывающих орбиталях. Действительно, производные циклопропена (I) должны быть отнесены к самым слабым СН-кислотам (т. е. они не склонны отщеплять протон с образованием циклопропенильного аниона) и не образуют металлоорганических соединений. Константа равновесия реакции депротонирования триметилциклопропена оценивается величиной 10^{-65} ($\text{p}K_a = 65$):



т. е. это самая слабая из всех кислот, для которых измерены константы ионизации, например для метана $\text{p}K_a = 59$.

8.1.2. Циклобутадиен

Циклобутадиен (IV) — одно из самых интригующих органических соединений. Это простейшая циклическая сопряженная система с четным числом π -электронов, однако электронное и пространственное строение циклобутадиена до недавнего времени составляло предмет оживленной теоретической дискуссии:



Первые попытки осуществить синтез циклобутадиена были предприняты еще Кекуле, однако решение этой задачи стало возможным лишь сто лет спустя, в 1969 г.

Рассмотрим поэтапно расчет энергии МО циклобутадиена (V).

1. Выделим систему p_z -АО, которые должны быть включены в линейные комбинации с образованием МО, и пронумеруем их начиная с любой АО. Остальные p - и s -орбитали атомов углерода образуют σ -остов молекулы.

2. Запишем секулярный определитель подобно (8.6), расположив x по диагонали; далее в соответствии с приближениями МОХ присвоим значение 1 тем недиагональным матричным элементам, которые соответствуют соседним атомам (например, первому и второму), и нуль — несоседним (например, первому и третьему):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.7)$$

3. Раскроем определитель по элементам любой строки или колонки и получим характеристическое уравнение для молекулы циклобутадиена

$$x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4) = 0,$$

корнями которого будут $x_1 = -2$, $x_2 = x_3 = 0$, $x_4 = 2$. Отрицательные значения корней, согласно определению (8.5), соответствуют связывающим МО: нулевые — несвязывающим, положительные — антисвязывающим. В соответствии с правилом Хунда четыре π -электрона циклобутадиена размещаются на энергетических уровнях, как показано на рис. 8.2.

Таким образом, расчет показывает, что циклобутадиен имеет триплетное основное состояние и является бирадикалом. Кроме того, тот факт, что два из четырех π -электронов циклобутадиена, находящиеся на несвязывающих МО, не вносят вклада в энергию π -связывания, говорит о том, что нельзя ожидать от молекулы термодинамической стабильности. Следовательно, циклобутадиен должен быть малоустойчивым и высокореакционноспособным (в силу его бирадикального характера) соединением.

Осознание этих положений теории не могло не наложить отпечатка на выбор средств экспериментального обнаружения циклобутадиена. Вместо того чтобы бесконечно разнообра-

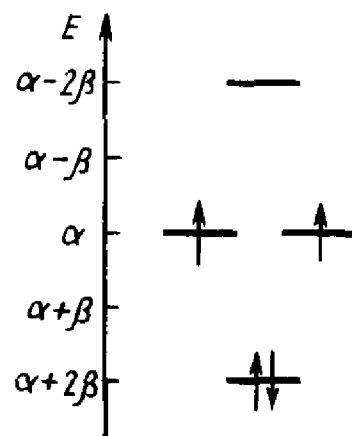
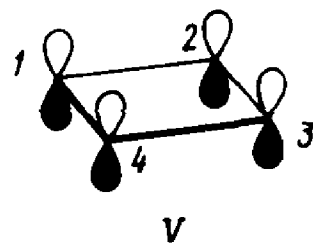
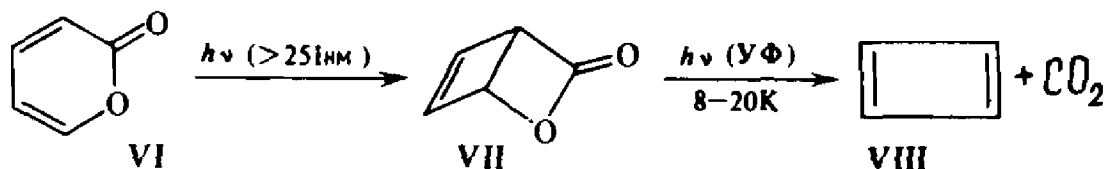


Рис. 8.2. Диаграмма энергетических уровней циклобутадиена

зить и искать новые изощренные синтетические схемы, которые должны приводить к циклобутADIену, исследователи обратились к технике изучения сверхбыстрых реакций методами регистрации короткоживущих промежуточных соединений (интермедиатов).

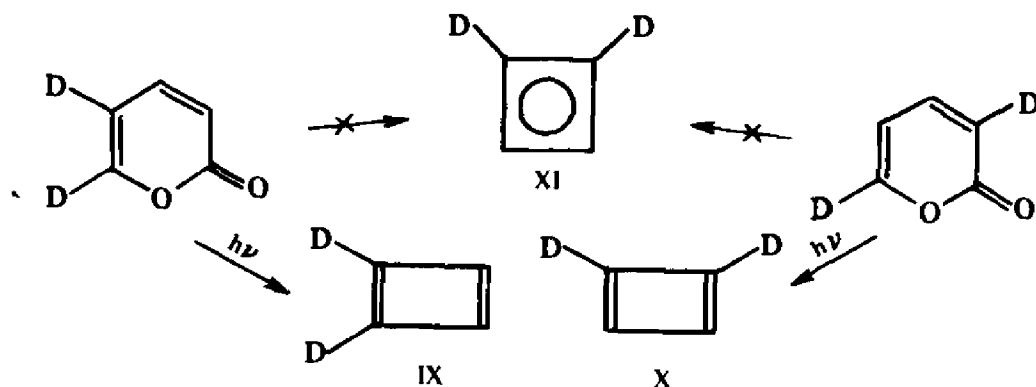
Особенно эффективными оказались два метода. Первый из них — импульсный вакуум-термолиз, который отличается от обычного пиролиза тем, что образец подвергается действию лишь кратковременного ($10^{-3} - 10^{-2}$ с) высокотемпературного теплового импульса. Второй — фотолиз (т. е. облучение, обычно УФ-светом) при низких температурах в матрице инертного газа.

С помощью низкотемпературного фотолиза удастся генерировать циклобутADIен из довольно простого органического соединения α -пирона (VI):



В этой реакции промежуточный бицикло- [2, 2, 0]-пиран-2-он (VII) устойчив и может быть выделен. Хедайя (1969) применил метод импульсного вакуум-термолиза к изучению реакции разложения (VII) до циклобутADIена. В этих опытах ячейка с образцом подсоединялась непосредственно к масс-спектрометру. Начиная с 400°C прибор мог регистрировать ионы с $m/e = 52$ (C_4H_4), количество которых достигало максимума при 800°C (давление 10^{-4} мм рт. ст.). Время жизни (период полупревращения) циклобутADIена при этих условиях составляет $10^{-3} \div 10^{-2}$ с. ЦиклобутADIен распадается на две молекулы ацетилена, а также димеризуется. Однако при замораживании в аргоновых, ксеноновых, азотных матрицах до 8–60 K эти реакции ингибируются и создается возможность исследования некоторых физических свойств, в частности ИК-спектров. Их анализ дает важнейшую информацию о геометрическом строении молекулы циклобутADIена.

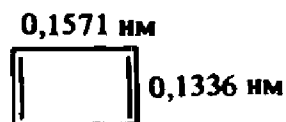
Хотя результаты ранних исследований (1972) ИК-спектров циклобутADIена были интерпретированы как доказательство квадратной конфигурации углеродного остова молекулы, впоследствии было показано (1978), что наличие в ИК-спектре циклобутADIена четырех полос скелетных колебаний четырехчленного цикла с частотами ниже 2000 см^{-1} может быть совместимо только с прямоугольной структурой молекулы. Несколько позже (1980) этот вывод был подтвержден экспериментами по матричной изоляции двух изомерных дидейтерозамещенных производных циклобутADIена (IX) и (X), полученных при фотолизе 5,6- d_2 - и 3,6- d_2 - α -пирона соответственно:



Ранее ошибочно предполагали, что в результате указанных реакций образуется один и тот же продукт, имеющий квадратную структуру (XI).

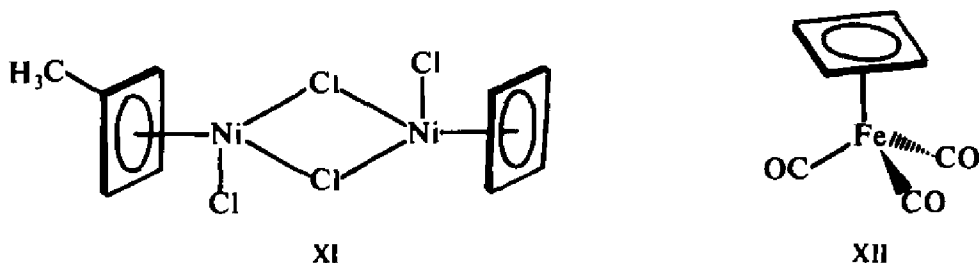
Результаты большинства неэмпирических расчетов, выполненных в достаточно расширенных базисах с учетом энергии электронной корреляции, также свидетельствуют в пользу того, что в основном синглетном состоянии циклобутадиен имеет равновесную конфигурацию симметрии D_{2h} (см. задачу 8.2). Выводы же об энергии низшего синглетного и триплетного состояний структуры симметрии D_{4h} были противоречивыми. Наиболее строгие неэмпирические расчеты с учетом конфигурационного взаимодействия в зависимости от базиса приводят к разности в 30,5 — 58,2 кДж/моль между T_1 - и S_1 -состояниями структуры D_{4h} симметрии в пользу S_1 -состояния. Этот вывод расчетов получил подтверждение и в эксперименте. С использованием техники флеш-фотолиза установлено, что T_1 -состояние пералкилированного циклобутадиена имеет энергию, на 50 кДж/моль более высокую по сравнению с энергией основного синглетного состояния.

Приведем наиболее точные расчетные данные по геометрии (нм) циклобутадиена:



Характерно, что длина связи С—С в циклобутадиене даже превышает обычные значения (длина связи С—С в этане равна 0,1537 нм), что объясняется стремлением к уменьшению дестабилизирующего эффекта сопряжения. Молекула циклобутадиена может выступать как π -донор, искажаясь при этом в структуру симметрии D_{4h} . Вероятно, именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что выдвинутое еще в 1969 г. У. Лонге-Хиггинсом и Л. Оргелом пред-

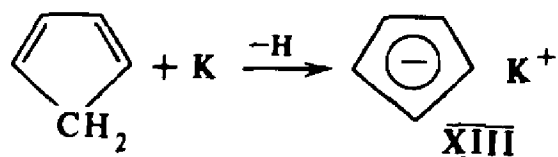
положение о возможности фиксации циклобутадиена бирадикалами оказалось правильным. В качестве бирадикала можно использовать ион переходного металла, например Ni^{2+} :



В настоящее время известно уже большое число π -комплексов на основе циклобутадиена, например димерный π -комплекс (XI) или комплекс незамещенного циклобутадиена (XII). В отличие от самого циклобутадиена этот комплекс высоко стабилен и охотно вступает в типичные реакции электрофильного ароматического замещения (дейтерирования, ацилирования по Фриделю—Крафтсу, меркурирования и т. д.) без изменения принципиальной структуры.

8.1.3. Циклопентадиенил. Аналитическое решение и графическое определение энергий МО аннуленов

Циклопентадиен легко реагирует с металлическим калием, давая соль (XIII):



Эта реакция указывает на исключительно высокую стабильность циклопентадиенильного аниона и, следовательно, высокую кислотность циклопентадиена, характеризующуюся, по современным оценкам, $pK_a \approx 15$. Стабильность циклопентадиенильного аниона объясняется строением его π -электронной оболочки.

Расчет энергетических уровней циклопентадиенильной системы можно выполнить, следуя схеме, намеченной при рассмотрении циклобутадиена, т. е. начиная с записи и раскрытия секулярного детерминанта:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.8)$$

Однако для аннуленов нетрудно найти аналитическое решение в рамках метода Хюккеля. Действительно, в общем виде систему линейных однородных уравнений для $[N]$ -аннулена можно записать следующим способом:

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 + c_N = 0, \\ c_1 + x c_2 + c_3 = 0, \\ \vdots \\ c_1 + c_{N-1} + c_N x = 0. \end{cases} \quad (8.9)$$

В этом можно убедиться, рассматривая определители (8.7) и (8.8). Решения (8.9) будем искать в виде

$$c_l = c e^{i\theta l}. \quad (8.10)$$

Тогда из первого уравнения системы (8.9) имеем

$$x = -e^{i\theta} - e^{i\theta(N-1)}, \quad (8.11)$$

из второго уравнения —

$$x = -e^{i\theta} - e^{i\theta}, \quad (8.12)$$

откуда

$$e^{i\theta} + e^{i\theta(N-1)} = e^{i\theta} + e^{-i\theta}.$$

В результате

$$e^{iN\theta} = 1 \quad (8.13)$$

или

$$N\theta = 2\pi k, \quad \theta = \frac{2\pi}{N} k, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (8.14)$$

Тогда для энергетических уровней циклических полиенов, включающих N атомов, выполняется общее соотношение

$$x_k = -2 \cos \frac{2\pi}{N} k, \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (8.15)$$

А. Фрост и Б. Мусулин предложили простой и полезный графический образ уравнения (8.15), показанный на рис. 8.3. Правильный N -угольник, отвечающий молекуле или иону аннулена, вписывается в окружность, имеющую радиус, равный 2, таким образом, что одна из вершин N -угольника лежит на расстоянии радиуса от горизонтального диаметра. Последний соответствует нулевому уровню: $x=0$, $E=\alpha$. Расстояние от него до уровней пересечения окружности с вершинами N -угольника определяет, согласно уравнению (8.15), значения его корней.

Как видно из рис. 8.3, система циклопентадиенила имеет три

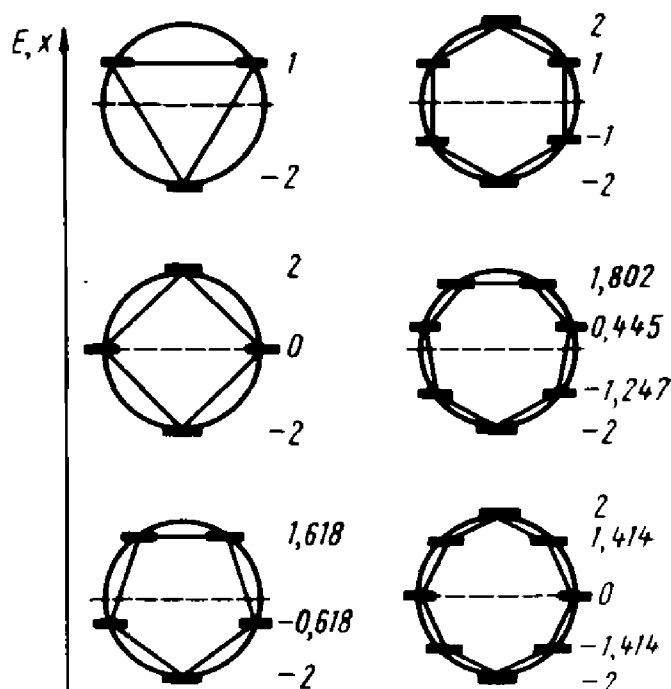


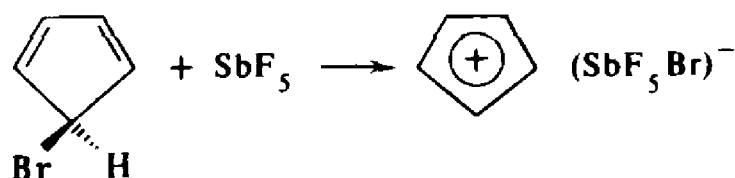
Рис. 8.3. Графическое определение энергетических уровней аннуленов в единицах $\frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$

связывающих уровня, на которых можно разместить шесть π -электронов (число, отвечающее аниону). В нейтральной системе с пятью π -электронами одна из связывающих МО будет недозаполнена и, следовательно, радикал циклопентадиенила будет менее устойчивым, чем анион. Но так как его электроны занимают связывающие МО, он способен к существованию, а его пентафенилзамещенные производные являются стабильными радикалами.

Значительный интерес представляет катион циклопентадиенила. Теория предсказывает для него триплетное основное состояние, так как две вырожденные связывающие МО должны заселяться

электронами попарно. Поскольку при этом остаются еще две вакансии для электронов на связывающих МО, такой катион будет мало устойчив.

Действительно, существование незамещенного катиона циклопентадиенила



было доказано лишь недавно. Реакция проводилась в специально сконструированной ячейке спектрометра ЭПР; спектр ЭПР регистрировался при температуре жидкого азота в матрице пентафторида сурьмы. Спектр отвечает триплетной электронной конфигурации катиона с плоской геометрической структурой. Небольшие геометрические искажения могут вести к снятию орбитального вырождения и устойчивой синглетной электронной конфигурации. Так, пентафенилзамещенный катион циклопентадиенила диамагнитен и не обнаруживает в растворах и матрицах сигнала ЭПР.

8.1.4. Бензол. Правило Хюккеля ($4n + 2$)

Проблема электронного и пространственного строения молекулы бензола хорошо известна. Особая термическая устойчивость бензола и его производных, стремление молекул этих соединений сохранять в различного рода химических превращениях неизменной свою главную структурную единицу — шестичленное сопряженное кольцо — привели к выделению этих соединений в самостоятельный, широко разветвленный класс ароматических соединений. Сопряженные циклические углеводороды и гетероциклические соединения, характеризующиеся свойствами, подобными бензолу (термодинамической стабильностью и склонностью к реакциям замещения, но не присоединения или расщепления), названы *бензоидными*, а соединения, не обладающие этими свойствами, — *небензоидными*. Наконец, еще более общее и концептуально важное понятие органической химии — ароматичность — также выведено из анализа свойств бензола и его аналогов.

С точки зрения метода МОХ указанные ранее свойства бензола определяются строением его электронной оболочки. Шесть π -электронов бензола размещены на трех связывающих глубоко расположенных МО (рис. 8.3). Повышенная стабильность соединений с π -электронным (ароматическим) секстетом давно была известна химикам, однако именно Э. Хюккель дал ему ясное теоретическое объяснение: высокая устойчивость циклических сопряженных полиенов (аннуленов) объясняется особенностями строения их π -электронной оболочки и присуща лишь тем из них, которые имеют полностью замкнутую электронную оболочку, содержащую максимальное число электронов на связывающих МО и не содержащую электронов на МО других типов.

Из этого определения понятна устойчивость аннуленов с π -электронным секстетом (бензол, циклопентадиенильный анион), к ароматическим соединениям следует также отнести и аннулены, для которых указанные требования выполнены.

Из формулы (8.15) и рис. 8.3 вытекает, что общее число электронов, которое можно поместить на связывающие МО аннулена, складывается из двух электронов в любом аннулене, занимающих нижнюю связывающую МО, и электронов на попарно вырожденных связывающих МО. Число электронов на каждой паре этих уровней равно 4, а на n уровнях — $4n$. Отсюда замкнутыми электронными оболочками, в которых все электроны находятся на связывающих уровнях, и, следовательно, ароматическими свойствами должны обладать все аннулены или их ионы с общим числом π -электронов (N), подчиняющимся условию

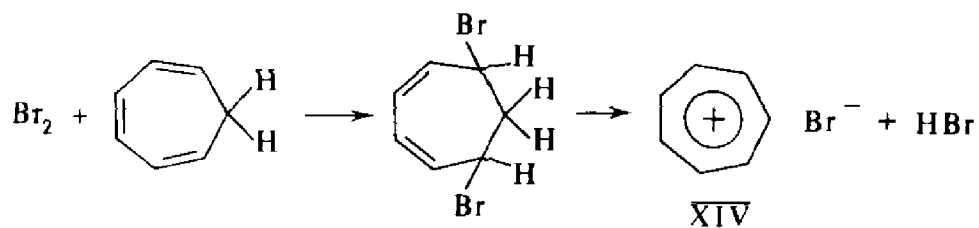
$$N = 4n + 2; n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.16)$$

Выражение (8.16) и есть широко известное *правило Хюккеля* $4n + 2$, которое объясняет повышенную стабильность бензола ($n = 1$),

катиона циклопропенила ($n=0$), аниона циклопентадиенила ($n=1$). Кроме того, для $n=2, 3, 4, \dots$ правило Хюккеля предсказывает устойчивость [10]-аннулена, [18]-аннулена, соответственно моноанионов [9]-аннулена, [13]-аннулена, монокатионов [7]-аннулена и т. д.

8.1.5. Циклогептатриенил

Уже в первых своих работах Хюккель указал, что в соответствии с (8.16) катион семичленного циклического сопряженного соединения должен отличаться повышенной стабильностью. Это заключение теории длительное время не привлекало внимания химиков-органиков до тех пор, пока В. Деринг (1954) не установил, что хорошо известное солеподобное соединение, получаемое нагреванием продукта присоединения брома к циклогептатриену, имеет структуру циклогептатриенилбромид (тропилийбромид):

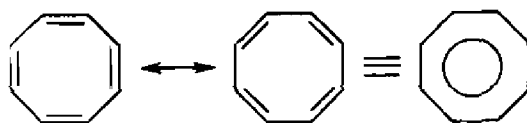


Эта работа, в которой определение структуры и направление синтетического поиска вытекали из выводов теории, сыграла важную роль в популяризации и дальнейшем широком применении метода МОХ.

Ни радикал, ни анион циклогептатриенила не удовлетворяют правилу Хюккеля и, следовательно, неустойчивы. Из диаграммы энергетических уровней (рис. 8.3) видно, что дополнительные электроны должны занять антисвязывающие орбитали.

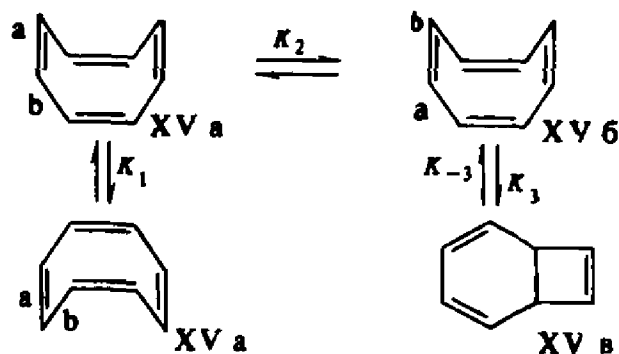
8.1.6. Циклооктатетраен

Теория МОХ предсказывает, что молекула циклооктатетраена в соответствии с расположением энергетических уровней (см. рис. 8.3) должна иметь на высших МО два неспаренных электрона и, подобно циклобутадиену, должна быть высокореакционноспособной и относительно неустойчивой. Тем не менее циклооктатетраен был еще в 1913 г. синтезирован Вильштеттером:



Причина кажущегося несоответствия теории и эксперимента вполне ясна. В отличие от низших аннуленов и их ионов циклоок-

татетраен устойчив в виде неплоской конформации типа XIII *a*, которая претерпевает быстрые обратимые изомеризации типа «сама в себя» по двум различным механизмам:



Первый из них (с константой скорости $k_1 \approx 10 \text{ с}^{-1}$ при 0°C) обусловлен обычной инверсией кольца, подобной инверсии шестичленного насыщенного кольца циклогексана. Второй механизм обусловлен валентной таутомерией: связь *a* удлиняется, тогда как связь *b* укорачивается. В этом превращении плоская конформация циклооктатетраена является, вероятно, переходным состоянием. Валентная таутомеризация $\text{XV } a \rightarrow \text{XV } b$ протекает с более высокой скоростью, чем инверсия: $k_2 \approx 70 \text{ с}^{-1}$ при 0°C . К рассмотренным процессам изомеризации добавляется еще внутримолекулярная циклизация конформации XV *b* в цикло-[4, 2, 0]-октатриен-2, 4, 7 (XV *c*). Эта реакция, имеющая низкую константу равновесия ($\sim 10^{-4}$), относится к типу перциклических реакций (см. гл. 12).

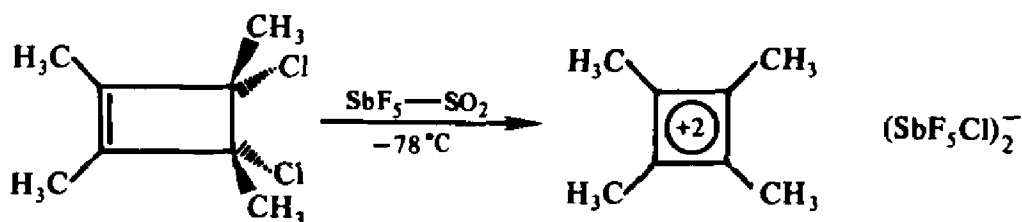
По ряду свойств, прежде всего по устойчивости (теплота образования, атомизация) и спектрам ядерного магнитного резонанса, высшие аннулены четко разделяют на две группы: аннулены с $4n + 2$ и $4n$ электронами.

Соединения, относящиеся к первой группе (известны [10]-, [14]-, [18]-, [22]-, [30]-аннулены), стабильны. Для них характерно сильное дезэкранирование внешних протонов в результате парамагнитных кольцевых токов, тогда как внутренние протоны, наоборот, сильно экранированы и находятся в спектре в области высоких полей. Именно такими свойствами обладают производные бензола и конденсированных ароматических углеводородов. $4n$ -Аннулены менее устойчивы и характеризуются прямо противоположными эффектами в спектрах ЯМР (известны [12]-, [16]-, [20]-, [24]-аннулены). Хотя по пространственным условиям только для [30]-аннулена достижима ненапряженная плоская конфигурация, уже для [18]-аннулена реализуется структура, близкая к плоской, что объясняется стремлением к ароматической стабилизации.

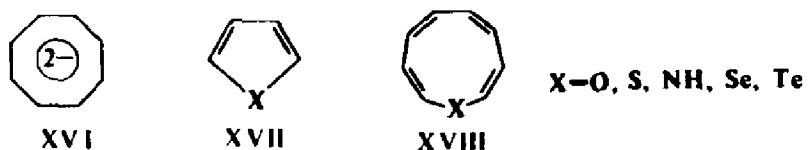
8.2. ПРАВИЛО $4n+2$ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. АНТИАРОМАТИЧНОСТЬ

Правило $4n+2$ определяет число π -электронов в цикле, соответствующее его наиболее выгодной электронной структуре. Оно позволяет ориентироваться в вопросах относительной стабильности сопряженных карбо- и гетероциклических молекул и ионов, при оценке их некоторых химических и физических свойств.

Так, можно было ожидать, что в отличие от самого циклобутадиена его дикатион, имеющий в электронной оболочке всего два электрона, будет устойчив (см. рис. 8.3). Действительно, Г. Ола удалось получить устойчивые соли производных этого дикатиона:

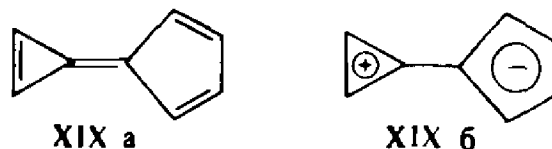


Устойчивым является также дианион циклооктатетраена, в электронной оболочке которого десять π -электронов ($n=2$). Он имеет плоскую геометрическую конфигурацию, характерную для ароматической системы. Следовательно, не пространственные факторы, а строение электронной оболочки обуславливает акомпланарность молекулы циклооктатетраена. Интересно, что хотя четыре электрона дианиона XVI находятся на двух вырожденных несвязывающих МО, тем не менее замкнутость его π -электронной оболочки обеспечивает достаточную стабильность XVI:

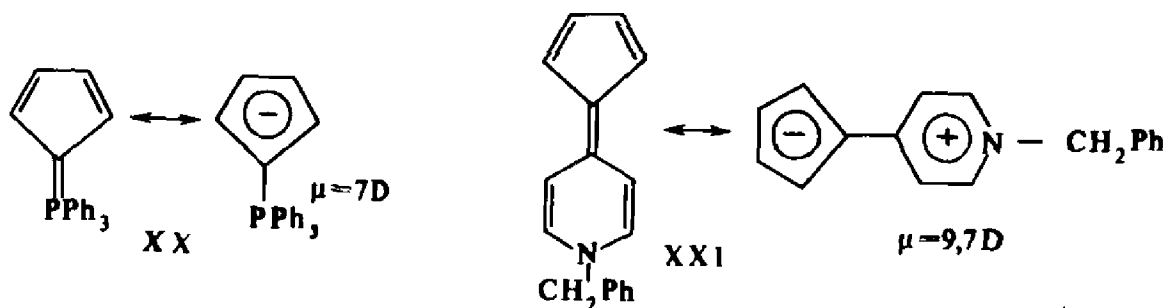


Высокая ароматичность в химическом понимании, т. е. склонность к реакциям электрофильного замещения в ядре гетероциклических аналогов циклопентадиенильного аниона (XVII) (фуран, тиофен, пиррол, селенофен, теллурофен), объясняется тем, что $2p_z$ -электроны неподеленной пары гетероатома входят в π -систему, дополняя ее до устойчивого секстета. Также понятна высокая термическая устойчивость азонина (XVIII) ($X=NH$), в котором реализована 10π -электронная оболочка. Его не полностью сопряженный карбоциклический аналог *цис*-циклононатетраен, напротив, ведет себя как полиен и быстро полимеризуется уже при слабом нагревании.

В молекулах, в которых сопряженный цикл связан с другой циклической или нециклической сопряженной системой, правило $4n+2$ позволяет легко выявить направление поляризации общего электронного облака и, следовательно, направление дипольного момента. Укажем, например, на калицен (XIX):



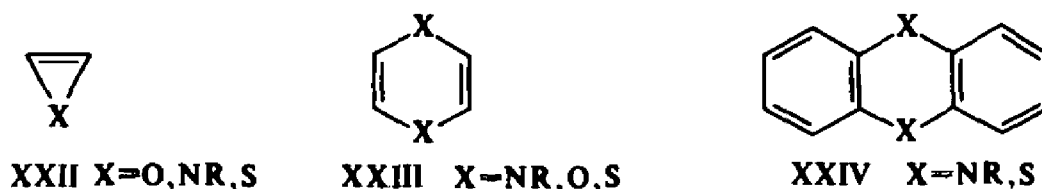
Это соединение отличается удивительно высокой для углеводородов величиной дипольного момента (6,3D для гексафенилзамещенного). Если бы распределение электронов в молекуле калицена правильно отображалось структурой XIX а, его дипольный момент был бы близок к нулю. Столь большое значение дипольного момента определяется смещением электронной плотности с трехчленного кольца, стремящегося оставить на орбиталях лишь два π -электрона, на пятичленное, охотно приобретающее шестой электрон, недостающий до секстета. Подобная поляризация объясняет высокие дипольные моменты илидов, например циклопентадиенилиденовых производных (XX), шестичленных гетероциклов (XXI) и др.:



Если наличие в сопряженном цикле $(4n+2)$ π -электронов способствует стабилизации циклической структуры, то подобные системы с $4n$ электронами, наоборот, дестабилизированы по сравнению с нециклическими структурами, имеющими то же количество π -электронов. Как уже отмечалось, циклобутадиен крайне реакционно-способен и склонен спонтанно распадаться на две молекулы ацетилена; циклооктатетраен вообще не существует в виде плоской конфигурации, и даже неплоские $[4n]$ -аннулены малоустойчивы и реакционноспособны.

Р. Бреслоу предложил термин «антиароматичность» для этого вида электронной дестабилизации сопряженных органических соединений. Далее будет дано более строгое и общее, чем просто принадлежность к классу $[4n]$ -аннуленов и их аналогов, определение антиароматичности. Однако наличие $4n$ π -электронов в сопряженном цикле — важный признак антиароматичности.

Аналоги 4л π -электронного циклопентадиенильного аниона — оксирены, азирины, тириены (XXII) — существуют лишь как очень нестабильные промежуточные соединения. В то же время от соединения (XXII), ($X=BR$) можно ожидать стабильности. Согласно неэмпирическим расчетам, его энергия резонанса составляет более 70% от значения энергии резонанса стабильного циклопропенильного катиона (см. разд. 8.11.3). Весьма нестабильны и акопланарны, а также склонны к реакциям окисления (т. е. к потере электронов) дигидропиразины, диокса- и дитиadiens (XXIII). Их дибензопроизводные типа XXIV легко дают устойчивые катион-радикалы:



8.3. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЯХ В МО ХЮККЕЛЯ

Вычисление корней секулярного уравнения, дающих энергии МО, — лишь первая часть задачи решения системы уравнений (8.2). Необходимо еще рассчитать вид МО, т. е. получить значения коэффициентов при атомных орбиталях в каждой МО. Рассмотрим схему расчета на примере первых членов полиенового ряда.

8.3.1. Этилен

Следуя изложенной методике расчета корней секулярного уравнения, получим для этилена два уровня энергий МО:

$${}^1\text{CH}_2=\text{CH}_2 \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^2 - 1 = 0, \quad \begin{matrix} x_1 = -1, \\ x_2 = 1. \end{matrix} \quad (8.17)$$

Запишем теперь систему уравнений

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0; \\ c_1 + c_2 x &= 0. \end{aligned} \quad (8.18)$$

Подставив значение x_1 в (8.18), для обоих уравнений получим

$$-c_1 + c_2 = 0, \text{ или } c_1 = c_2. \quad (8.19)$$

Мы располагаем одним уравнением, в котором два неизвестных.

Дополнительное уравнение дает условие нормировки:

$$c_1^2 + c_2^2 = 1. \quad (8.20)$$

Совместное решение уравнений (8.19) и (8.20) дает

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (8.21)$$

Таким образом, связывающая МО с энергетическим уровнем $E_1 = \alpha + \beta$ имеет вид

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2, \quad (8.22)$$

где χ_1 и χ_2 — $2p_z$ -АО двух углеродных атомов этилена.

Для второго энергетического уровня подстановка $\chi_2 = 1$ в уравнение (8.18) дает

$$c_1 = -c_2, \quad (8.23)$$

что совместно с (8.20) приводит к антисвязывающей МО:

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2. \quad (8.24)$$

Можно различным образом представить орбитали Ψ_1 и Ψ_2 .

На рис. 8.4 показано пространственное распределение электронной плотности этилена, т. е. значение функций Ψ и Ψ^2 в плоско-

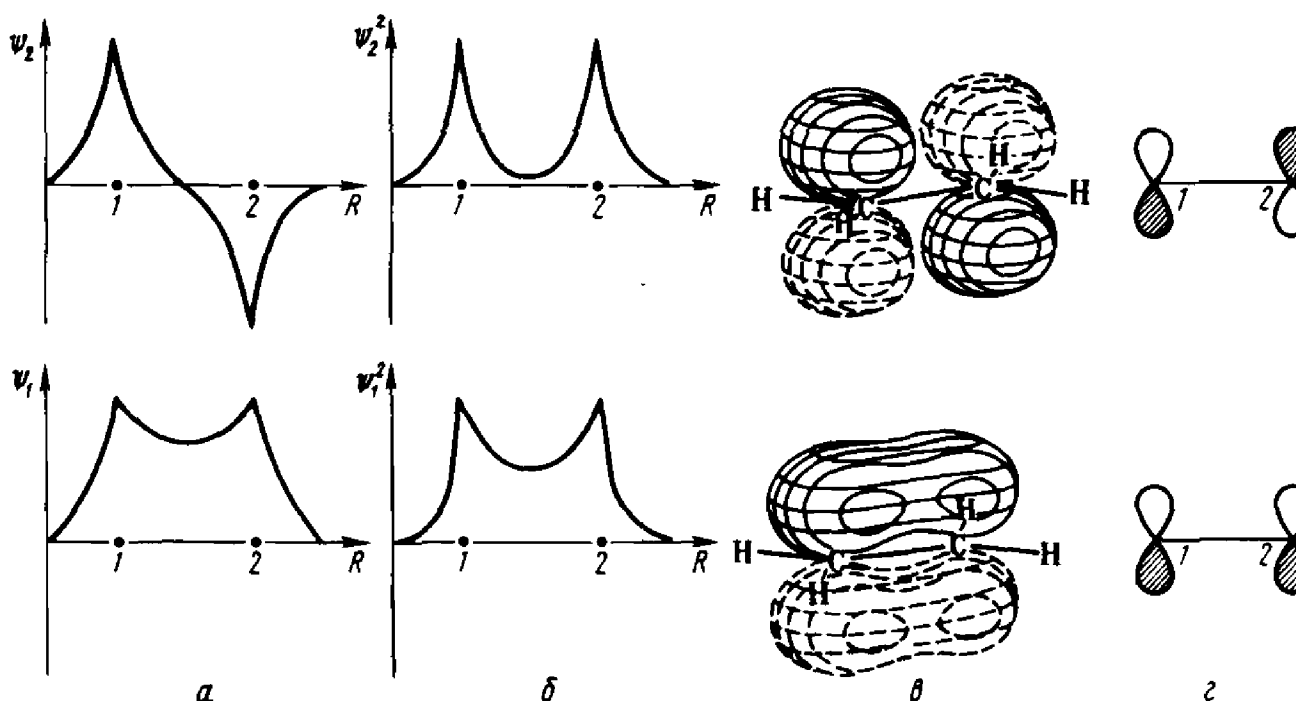


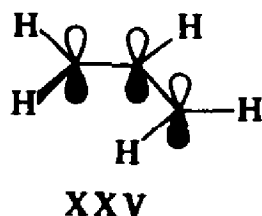
Рис. 8.4. Вид МО этилена:

a — радиальные части; *б* — квадраты радиальных частей; *в* — пространственное распределение; *г* — схематическое изображение двумя π - P_z -АО углерода

сти, перпендикулярной плоскости молекулы (a, b), и часто употребляемый для качественных сравнений вид МО этилена (b, z).

8.3.2. Аллил

Аллильная система является простейшим нечетным полиеном, т. е. полиеном, включающим нечетное число π -орбиталей (формула XXV):



Секулярный детерминант для системы XXV представлен в виде

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.25)$$

Характеристическое уравнение имеет вид

$$x^3 - 2x = 0,$$

его корни: $x_1 = -\sqrt{2}$; $x_2 = 0$; $x_3 = \sqrt{2}$.

Система уравнений для нахождения коэффициента АО в МО аллила, соответствующая секулярному уравнению (8.25), записывается следующим образом:

$$c_1 x + c_2 = 0;$$

$$c_1 + c_2 x + c_3 = 0;$$

$$c_2 + c_3 x = 0;$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1.$$

Вычисляя коэффициенты, получим МО аллила (начиная с нижней связывающей МО):

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2} \chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3; \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_3; \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3. \end{aligned} \quad (8.26)$$

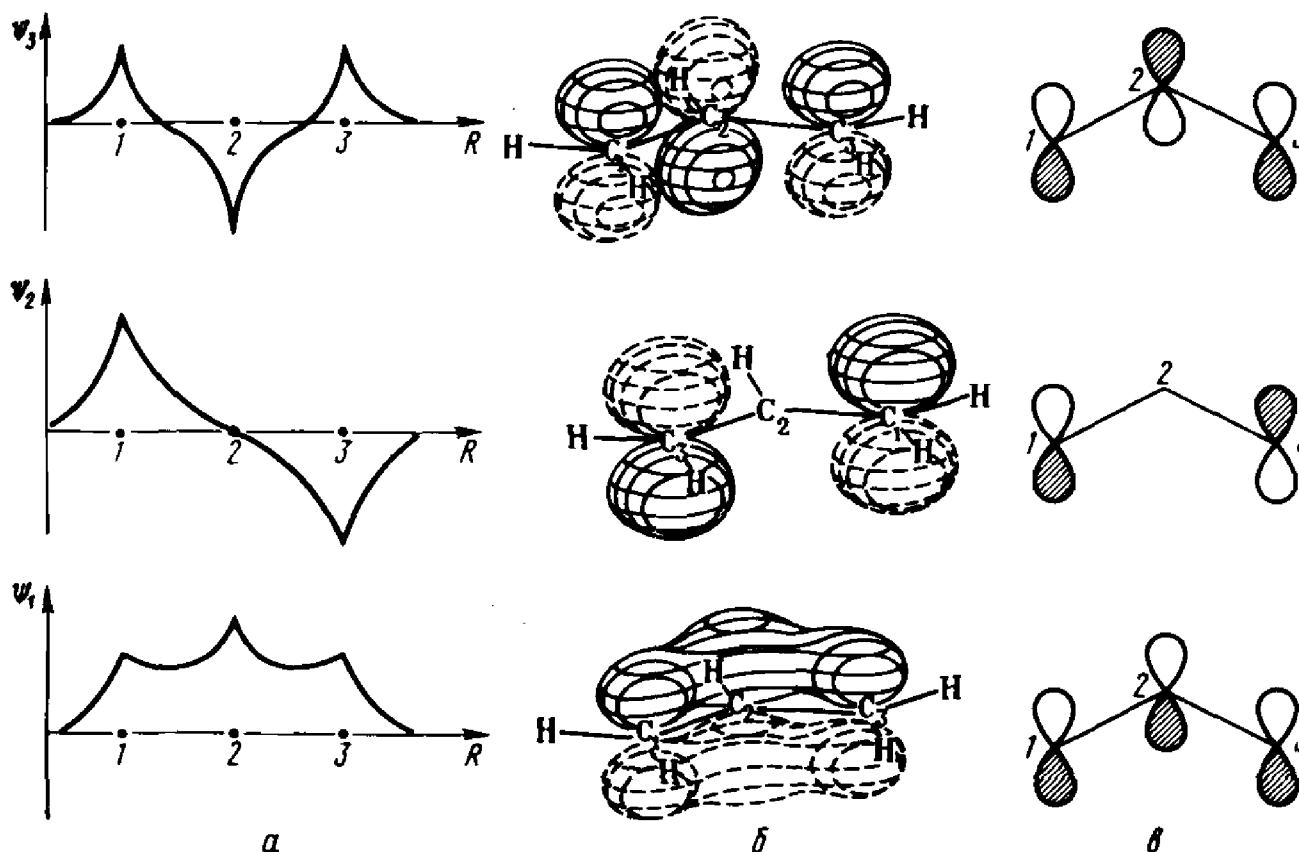


Рис. 8.5. Вид МО аллила:

a — радиальные части; *б* — пространственное распределение; *в* — схематическое изображение трех p_z -АО углерода

На рис. 8.5 МО аллила представлены в графической форме.

8.3.3. Бутадиен

Молекула бутадиена XXX является простейшим диеном.

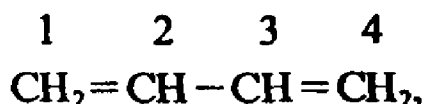
Многие особенности реакционной способности диенов (см. гл. 13) могут быть поняты и предсказаны исходя из формы их МО. Для бутадиена МО можно рассчитать по той же схеме, что и для аллила, однако целесообразно применить упрощающий расчеты способ, который учитывает симметричность ядерной конфигурации бутадиена:



Устойчивой конформацией бутадиена является трансoidная конформация XXVI *a*, которая выгоднее цисoidной XXVI *б* на 2,3 ккал/моль (9,6 кДж/моль). Однако метод МОХ не различает структуры XXVI *a* и XXVI *б*, так как он по своему существу является топологическим, т. е. учитывает только последователь-

ность атомов, которые образуют химические связи, но не их точное геометрическое расположение.

В общем случае, когда молекула имеет элементы симметрии, расчет, а также классификацию, МО следует проводить на основе аппарата теории групп (см. гл. 6). Воспользуемся упрощенным подходом, введенным Ч. Коулсоном, который особенно полезен для плоских сопряженных молекул. Так как в методе Хюккеля важна только топология связывания, то молекулу бутадиена можно представить в виде



что, естественно, не отражает истинного геометрического строения. Учитывая симметрию, следует ожидать лишь следующих соотношений между коэффициентами АО и МО бутадиена:

$$c_1 = c_4, \quad c_2 = c_3 \text{ — симметричная МО (S),} \quad (8.27)$$

$$c_1 = -c_4, \quad c_2 = -c_3 \text{ — антисимметричная МО (A).} \quad (8.28)$$

Применим эти соотношения к системе уравнений типа (8.2) бутадиена:

$$\begin{array}{l} c_1 x + c_2 = 0; \\ c_1 + c_2 x + c_3 = 0; \\ c_2 + c_3 x + c_4 = 0; \\ c_3 + c_4 x = 0. \end{array} \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.29)$$

При условии (8.27) система четырех уравнений сводится к системе двух уравнений:

$$c_1 x + c_2 = 0;$$

$$c_1 + c_2(x+1) = 0,$$

откуда

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$x_1 = -1,618; \quad x_2 = 0,618.$$

Из условия (8.28) получаем

$$c_1 x + c_2 = 0;$$

$$c_1 + c_2(x-1) = 0;$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$x_3 = 1,618; x_4 = -0,618.$$

Теперь можно легко определить коэффициенты при соответствующих МО бутадиена:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 1,618\beta; E_2 = \alpha + 0,618\beta; E_3 = \alpha - 0,618\beta; E_4 = \alpha - 1,618\beta; \\ \Psi_1 &= 0,372\chi_1 + 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 + 0,372\chi_4, S; \\ \Psi_2 &= 0,602\chi_1 + 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 - 0,602\chi_4, A; \\ \Psi_3 &= 0,602\chi_1 - 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 + 0,602\chi_4, S; \\ \Psi_4 &= 0,372\chi_1 - 0,602\chi_2 + 0,602\chi_3 - 0,372\chi_4, A. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Рис. 8.6 иллюстрирует представленные данные.

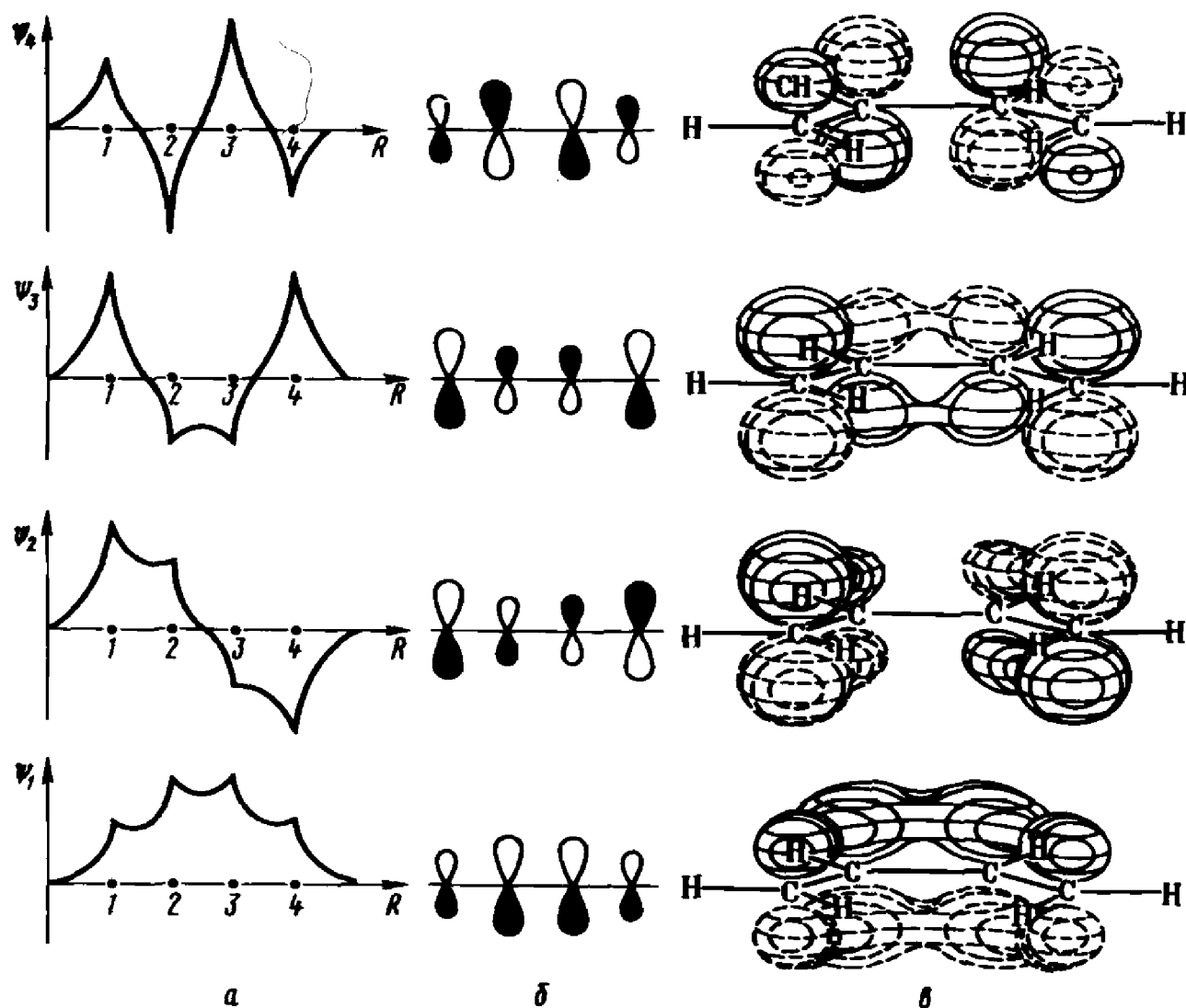


Рис. 8.6. π -Молекулярные орбитали бутадиена:

a — радиальное распределение вдоль молекулы; *б* — схематическое изображение p_z -АО; *в* — пространственное распределение

Задача 8.1. Применяя классификацию МО по типу A и S , рассчитать МО аллильной системы и молекулы циклобутadiена в квадратной конфигурации.

8.3.4. Коэффициенты при АО в векторной и матричной формах. Уравнения метода Хюккеля как задача на собственные значения

Запишем коэффициенты при АО в различных МО бутadiена в виде матриц-столбцов:

$$c_1 = \begin{pmatrix} 0,372 \\ 0,602 \\ 0,602 \\ 0,372 \end{pmatrix}; c_2 = \begin{pmatrix} 0,602 \\ 0,372 \\ -0,372 \\ -0,602 \end{pmatrix}; c_3 = \begin{pmatrix} 0,602 \\ -0,372 \\ -0,372 \\ 0,602 \end{pmatrix}; c_4 = \begin{pmatrix} 0,372 \\ -0,602 \\ 0,602 \\ -0,372 \end{pmatrix}. \quad (8.31)$$

Представим матрицу, отвечающую определителю (8.29), в виде суммы двух матриц: матрицы A и единичной матрицы I [учтено соотношение (8.5)]:

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad (8.32)$$

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} = A - \varepsilon I. \quad (8.33)$$

Умножим матрицу A на вектор-столбец c_1 :

$$Ac_1 = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0,372 \\ 0,602 \\ 0,602 \\ 0,372 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,372\alpha + 0,602\beta \\ 0,602\alpha + 0,974\beta \\ 0,602\alpha + 0,974\beta \\ 0,372\alpha + 0,602\beta \end{pmatrix} =$$

$$=(\alpha+1,618\beta) \begin{pmatrix} 0,372 \\ 0,602 \\ 0,602 \\ 0,372 \end{pmatrix}. \quad (8.34)$$

В более компактном виде

$$Ac_1 = \varepsilon_1 c_1. \quad (8.35)$$

Таким образом, уравнения метода Хюккеля сводятся к задаче на собственные значения матрицы A , названной Н. Хэмом и К. Рюденбергом *топологической*:

$$Ac_i = \varepsilon_i c_i. \quad (8.36)$$

Таким образом, изучение свойств топологической матрицы A позволяет исследовать особенности сопряженных систем в рамках модели Хюккеля. Отсюда вытекает связь метода МОХ с математической теорией графов, обращение к которой позволило получить множество обобщений для класса сопряженных молекул.

Векторы c_i (8.31) рассматривают как собственные векторы матрицы A , соответствующие собственным значениям ε_i . Так как

$$c_i^T c_i = 1, \quad (8.37)$$

то, следовательно,

$$c_i^T Ac_i = \varepsilon_i, \quad (8.38)$$

где символ «т» означает транспонирование.

Построим квадратную матрицу c из векторов:

$$c = (c_1 c_2 c_3 c_4). \quad (8.39)$$

Матричное произведение $c^T Ac$ равно

$$c^T Ac = \begin{pmatrix} \alpha+1,618\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha+0,618\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha-1,618\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha-1,618\beta \end{pmatrix}. \quad (8.40)$$

Итак, матрицу A можно привести к диагональному виду в результате ортогонального преобразования при помощи матрицы c . Видно, что диагональные элементы диагонализированной матрицы A (8.40) являются корнями секулярного уравнения (8.29). Отсюда ясен алгоритм нахождения решений уравнений метода Хюккеля с помощью ЭВМ. Сначала необходимо составить матрицу A , которая отличается от секулярного уравнения тем, что в ней опущены неизвестные значения орбитальных энергий ε_i . Затем эту матрицу

приводят к диагональному виду с помощью некоторого унитарного преобразования. Тогда диагональные элементы диагонализированной матрицы являются корнями секулярного уравнения, столбцы матриц унитарного преобразования — коэффициентами МО ЛКАО.

8.4. ВЫСШИЕ ПОЛИЕНЫ

Для энергетических уровней линейных полиенов с общей формулой $c_N H_{N+2}$, так же как и для аннуленов, в методе МОХ можно найти общее решение. Запишем уравнения, обобщающие уравнения (8.29), для случая бутадиена ($N=4$):

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0, \\ c_1 + c_2 x + c_3 = 0, \\ c_2 + c_3 x + c_4 = 0, \\ \dots \dots \dots \\ c_{N-2} + c_{N-1} x + c_N = 0, \\ c_{N-1} + c_N x = 0. \end{cases} \quad (8.41)$$

Будем искать решение в виде

$$c_l = c \sin l\theta. \quad (8.42)$$

Из первого уравнения (8.41) имеем

$$x = -\frac{c_2}{c_1} = -\frac{\sin 2\theta}{\sin \theta} = -2 \cos \theta. \quad (8.43)$$

Подставляя (8.42) и (8.43) в уравнение (8.41) и проводя несложные тригонометрические преобразования, получим

$$\begin{aligned} \sin(N-1)\theta - 2 \cos \theta \sin N\theta &= 0, \\ -\sin N\theta \cos \theta + \cos N\theta \sin \theta + 2 \cos \theta \sin N\theta &= \\ = \cos N\theta \sin \theta + \sin N\theta \cos \theta &= \sin(N+1)\theta = 0. \end{aligned} \quad (8.44)$$

Из решения уравнения (8.44) получим возможные значения θ

$$\theta = \frac{\pi}{N+1} k, \quad k=1, 2, \dots, N, \quad (8.45)$$

и, следовательно, энергетические уровни полиенов можно найти из общего соотношения

$$\begin{aligned} x_k &= -2 \cos \frac{\pi k}{N+1}, \\ \varepsilon_k &= \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{N+1}. \end{aligned} \quad (8.46)$$

Нормируя множитель c в выражении (8.42) и используя (8.45), легко

получить общее соотношение для коэффициентов при АО в МО полиена:

$$c_{k\mu} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \frac{\sin \pi \mu k}{N+1}, \quad k=1, 2, \dots, N, \quad (8.47)$$

где k — индекс МО; μ — индекс АО.

Задача 8.2. Получите нормировочный множитель c в выражении (8.42).

Соотношения (8.46) представляют интерес для анализа возможности получения органических соединений с высокой электронной проводимостью. У сопряженного полиена можно ожидать появления металлической проводимости, если энергетическая щель между заполненными и незаполненными МО будет близка к нулю. Из формулы (8.46) действительно следует, что для четного полиена при $N \rightarrow \infty$ различие в энергиях между высшей заполненной МО ($k = \frac{N}{2}$) и низшей свободной ($k = \frac{N}{2} + 1$) стремится к нулю (рис. 8.7). Экспериментально показано, что величина энергетической щели при $N \rightarrow \infty$ в полиене стремится к определенному предельному значению ~ 2 эВ. Такое несоответствие объясняется недостатками как метода МОХ, так и той модели (полная выравненность всех связей), для которой справедливо соотношение (8.46).

Заметим еще, что для нечетного полиена, для которого значение $N+1$ в формуле (8.46) будет четным числом, всегда возможна величина целого числа $k = \frac{N+1}{2}$. При этом среди значений уравне-

ния (8.46) будет присутствовать величина $\frac{x_{N+1}}{2} = 0$, т. е. для любого

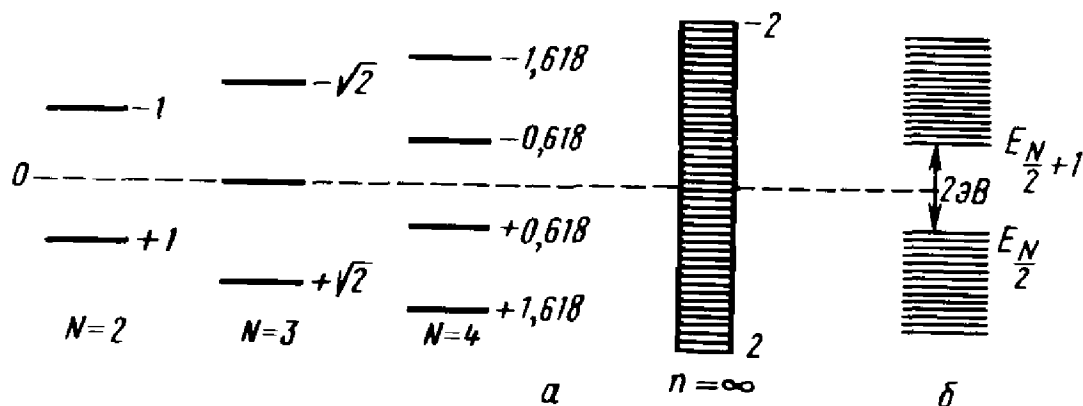


Рис. 8.7. Зависимость молекулярных уровней энергии от длины полиена при $N \rightarrow \infty$ (N — четное число):

a — расчет МОХ; b — эксперимент

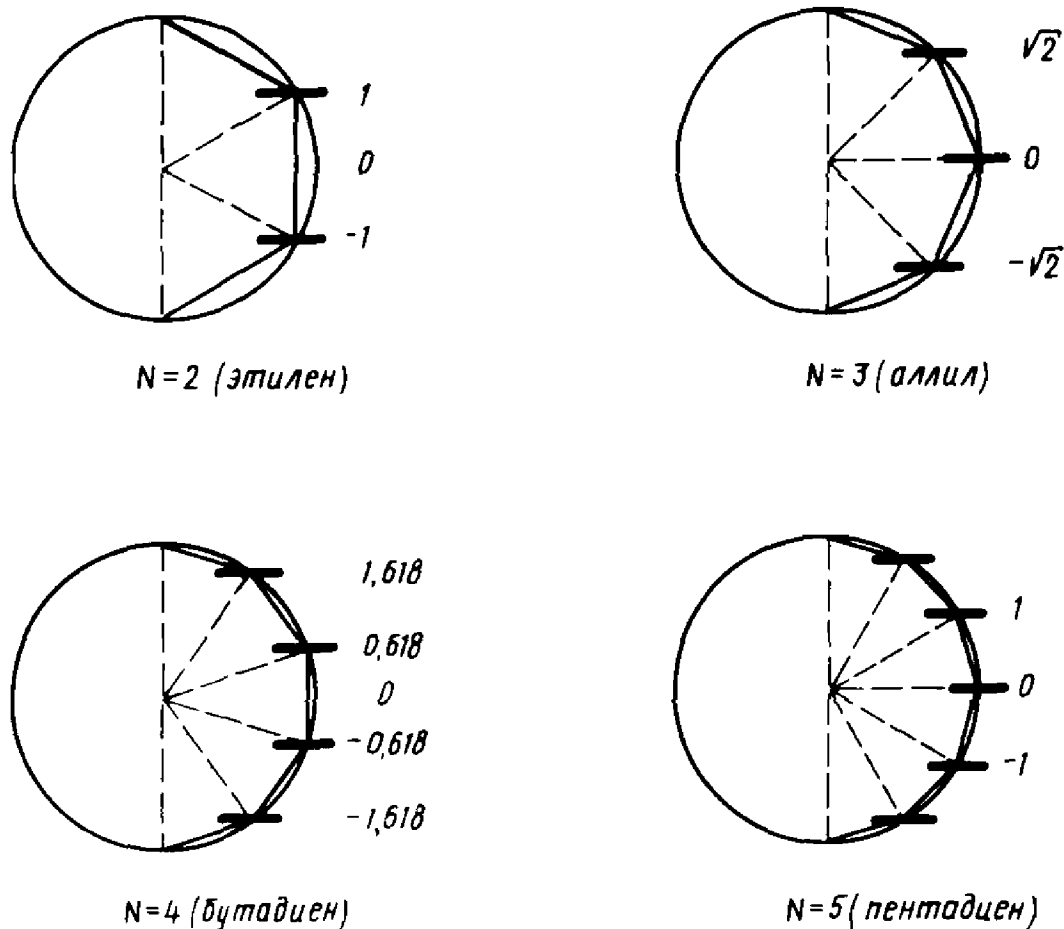


Рис. 8.8. Графическая иллюстрация орбитальных энергий линейных полиенов

нечетного полиена существует один несвязывающий уровень, что показано на рис. 8.7 (подробнее см. разд. 8.9). По аналогии с аннуленами можно и формулу (8.46) для орбитальных энергий полиенов $C_N H_{N+2}$ интерпретировать графически. Действительно, если первую половину окружности радиусом 2β разделить на $N+1$ равных дуг (рис. 8.8), то ординаты точек деления, за исключением лежащих на вертикальном диаметре, соответствуют орбитальным энергиям.

8.5. ЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИЕНЫ, ИМЕЮЩИЕ ВИД КОЛЕЦ МЕБИУСА

Представим себе плоскую линейную систему базисных p -АО (рис. 8.9). При замыкании этой системы в цикл без внутреннего изгиба цепи все орбитали сохраняют свою фазу по отношению

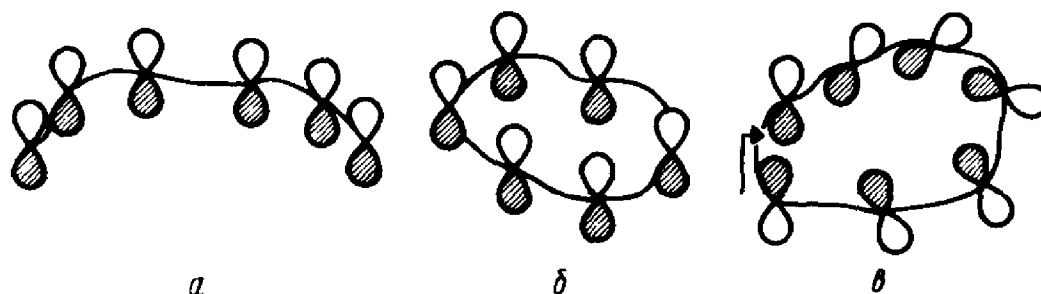


Рис. 8.9. Исходная линейная система базисных p -орбиталей (а); циклическая хюккелевская система орбиталей (б); циклическая мебиусовская система орбиталей (в): стрелка указывает инверсию фазы в базисной системе орбиталей

к соседним, т. е. интеграл перекрывания между любыми соседними орбиталями имеет положительный знак (рис. 8.9, б). Это один из примеров так называемой хюккелевской циклической системы орбиталей. Именно так выбраны исходные системы базисных орбиталей при рассмотрении аннуленов и линейных полиенов.

Если по пространственным причинам, создаваемым, например, подбором в соответствующих местах полиеновой цепи объемистых заместителей, добиться закручивания цепи так, что один конец цепи развернется на 180° относительно другого, а затем замкнуть оба конца в кольцо, получим так называемую мебиусовскую* циклическую систему орбиталей (рис. 8.9, в).

Можно сделать дальнейшее обобщение и охарактеризовать циклический полиен как систему хюккелевского типа, если общее число узлов (инверсий фазы в базисной системе орбиталей) четное (0, 2, 4, ...), или мебиусовского типа, если число таких узлов нечетное (1, 3, 5, ...).

Впервые общее решение для циклических полиенов, имеющих вид колец Мебиуса, получил Е. Хейльброннер (1964). Составим систему линейных однородных уравнений для определения МО и орбитальных энергий полиена мебиусовского типа. Будем полагать, что узел возникает один раз между первым и N -м атомами углерода. Тогда по аналогии с (8.9) имеем

$$\begin{cases} c_1x + c_2 - c_N = 0, \\ c_1 + c_2x + c_3 = 0, \\ \dots \dots \dots \\ -c_1 + c_{N-1} + c_Nx = 0. \end{cases} \quad (8.48)$$

Система (8.48) отличается от (8.9) изменением знака на обратный перед c_N в первом и перед c_1 в последнем уравнении. Это связано с тем, что между соответствующими атомами внефазное перекры-

*Август Фердинанд Мебиус (1790—1868) — один из крупнейших геометров XIX в. Его важнейший вклад в топологию — открытие односторонних поверхностей, примером которых служит известный лист Мебиуса. Аналогия с последним и является основанием для введенного обозначения.

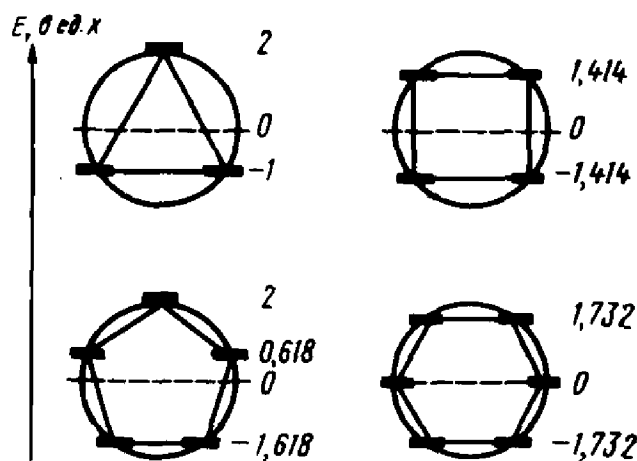


Рис. 8.10. Графический расчет энергий МО мебиусовских циклических полиенов

вание АО обуславливает замену резонансного интеграла β на $-\beta$. Будем искать решение в виде (8.10). Тогда из первого уравнения системы (8.48) имеем

$$x = -e^{\theta} + e^{(N-1)\theta},$$

из второго уравнения —

$$x = -e^{\theta} - e^{-\theta}.$$

В результате

$$e^{iN\theta} = -1$$

или

$$N\theta = \pi(2k+1), \theta = \frac{\pi(2k+1)}{N}, k=1, 2, \dots, N-1. \quad (8.49)$$

Тогда для полиенов мебиусовского типа получаем простое выражение для корней характеристического уравнения:

$$x_k = -2 \cos \frac{(2k+1)\pi}{N}, k=1, 2, \dots, N-1. \quad (8.50)$$

Это выражение очень близко к соотношению (8.15), полученному для хюккелевских циклических полиенов. Сходство и различие особенно ясно проявляются при графическом изображении энергетических уровней мебиусовских систем. По аналогии со способом Фроста и Мусулина следует вписать правильный N -угольник в окружность радиусом 2β . Однако ориентация N -угольника должна быть иной (рис. 8.10).

Задача 8.3. Составьте секулярное уравнение для мебиусовского циклобутана и рассчитайте энергии МО и их вид. Проверьте, что при выборе базисной системы орбиталей с двумя инверсиями для базисных АО получают те же решения, что и представленные для хюккелевского циклобутана.

Пользуясь рис. 8.10, можно убедиться, что электронные оболочки циклических полиенов мебиусовского типа замкнуты при условии

$$N=4n \quad (n=1, 2, \dots), \quad (8.51)$$

которое для них можно условно назвать правилом ароматичности. Обобщая (8.16) и (8.51), сформулируем правила ароматичности для циклических полиенов (табл. 8.1).

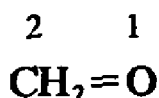
Таблица 8.1. Правила ароматичности для циклических полиенов

Число электронов	Тип системы	
	хюккелевская	мсбиусовская
$4n+2$ $4n$	Ароматическая Антиароматическая	Антиароматическая Ароматическая

Условия устойчивости циклических полиенов находят широкое применение при анализе реакционной способности органических соединений, в первую очередь их перициклических реакций (см. гл. 13).

8.6. МОЛЕКУЛЫ С ГЕТЕРОАТОМАМИ

Рассмотрим в качестве примера молекулу формальдегида XXVII



XXVII

В общем виде секулярный детерминант для этой молекулы представлен при обычных допущениях метода Хюккеля как

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (8.52)$$

Из трех параметров этого уравнения α_1 , β_{12} и α_2 известен лишь последний — кулоновский интеграл sp^2 -углеродного атома α . Значение резонансного интеграла для связи C=O можно выразить через резонансный интеграл связи C=C:

$$\beta_{12} = \beta_{\text{CO}} = K\beta. \quad (8.53)$$

Подобным образом запишем выражение для кулоновского интеграла кислорода:

$$\alpha_1 = \alpha_0 = \alpha + h\beta. \quad (8.54)$$

В соотношениях (8.53), (8.54) h и K — безразмерные параметры. Подставив α_1 и β_{12} из указанных соотношений в (8.52) и поделив каждую колонку на β , получим

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} + h & K \\ K & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0. \quad (8.55)$$

Используя обозначение (8.5), имеем

$$\begin{vmatrix} x+h & K \\ K & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.56)$$

Таким образом, задача расчета соединений с гетероатомами сводится к задаче определения параметров h для кулоновского и K для резонансного интегралов гетероатома и связей, которые он образует.

Поскольку метод МОХ — полуэмпирический, общий способ оценки K и h состоит в следующем. Если требуется провести расчет каких-то конкретных характеристик, например дипольных моментов группы соединений, включающих, допустим, sp^2 -гибридизованный азот в системе сопряженных связей, проводят расчеты нескольких стандартных соединений, варьируя параметры, и выбирают затем те из них, которые лучше воспроизводят экспериментальные значения. С этими параметрами рассчитывают затем остальные соединения.

Такой способ оценки приводит неизбежно к большому числу разных значений параметров, которые могут зависеть от характеристики, используемой для их выбора. Однако для стандартизации можно воспользоваться обоснованными общими соображениями об относительных значениях параметров.

Так как величина кулоновского интеграла симбатна электроотрицательности атома, можно ожидать существования связи между ними. Для атомов, вносящих в π -систему один электрон, предложена следующая корреляция между электроотрицательностями Полинга* и h :

$$h_X = \chi_X - \chi_C. \quad (8.57)$$

Если атом вносит в π -систему два электрона, например азот в анилинах, кислород в фуране и др., его эффективная электроотрицательность будет выше, так как электроны находятся в поле двухположительного атомного остова и притягиваются к нему сильнее. В этом случае значение h должно быть увеличено.

Значения K для резонансных интегралов подбирают эмпирически. Хорошим ориентиром для такого подбора служит ожидаемая пропорциональность между резонансными интегралами и интегралами перекрывания:

$$K_{CX} = \beta_{CX}/\beta_{CC} = S_{CX}/S_{CC}. \quad (8.58)$$

Это соотношение автоматически учитывает различие в интегралах перекрывания для связей, образованных гетероатомами X и C . Его используют также для расчета резонансных интегралов

*Электроотрицательности элементов по Полингу приведены в таблице Менделеева на форзацах книги.

углерод-углеродных связей, длины которых отличаются от ароматической связи $C \cdots C$ ($l=0,1397$ нм). Так, для формально простой связи $=C-C=$ в бутадиене ($l=0,146$ нм) $K=0,9$, а двойной связи бутадиена ($0,134$ нм) $K=1,1$.

Задача 8.4. Рассчитать полную энергию прямоугольной структуры циклобутадиена, приняв для двойной и одинарной связи резонансные интегралы β соответственно равными 1,1 и 0,9, и сравнить с энергией центросимметричной структуры.

Таблица 8.2. Параметры гетероатомов и образуемых ими связей, применяемые в методе МОХ

Атом	h_X	Связь	K	Атом	h_X	Связь	K
$\dot{C}$	0	$C \cdots C_{ар}$	1	$\ddot{O}$	2,0	$-O-\overset{ }{C}=$	0,8
		$=\dot{C}-\dot{C}=$	0,9	$\dot{O}^+$	2,5	$-O^+=C<$	1
		$>C=C<$	1,1	$\ddot{S}$	0,4	$S=C<$	1
$\dot{N}$	0,5	$-N=C<$	1	$\ddot{S}$	1,3	$S-C=$	0,6
		$-N=N-$	1			$ $	
$\ddot{N}$	1,5	$-\ddot{N}-\dot{C}=$	0,8	$\dot{B}$	-1	$B-C=$	0,7
		$=N-N=$	0,6			$B-N\leq$	0,6
$\dot{N}^+$	2,0	$-\dot{N}^+=C<$	1	$\ddot{F}$	3,0	$F-\overset{ }{C}=$	0,7
$\ddot{O}$	1,0	$O=C<$	1	$\ddot{Cl}$	2,0	$Cl-\overset{ }{C}=$	0,4

Из многих систем параметров наибольшее распространение получил набор параметров Стрейтвизера, который может быть рекомендован для большинства случаев, где расчет по методу Хюккеля целесообразен. В табл. 8.2 приведены параметры для наиболее часто встречаемых атомов и их валентных состояний.

Кроме системы Стрейтвизера употребляют также близкую систему параметров Пюльманов и набор Оргела, который часто используют при вычислении спиновых плотностей.

Из табл. 8.2 выберем параметры для карбонильного кислорода формальдегида и подставим значения h и K в (8.56):

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (8.59)$$

Корни этого уравнения: $x_1 = -1,618$; $x_2 = 0,618$.

Диаграмма энергетических уровней молекулы формальдегида в сравнении с этиленом приведена на рис. 8.11. Из диаграммы видно, что увеличение электроотрицательности одного из атомов в сопряженной системе приводит к «проседанию» уровней. При этом связывающая МО стабилизирована значительно выше (на $0,618\beta$), чем антисвязывающая ($0,382\beta$). Этот эффект является об-

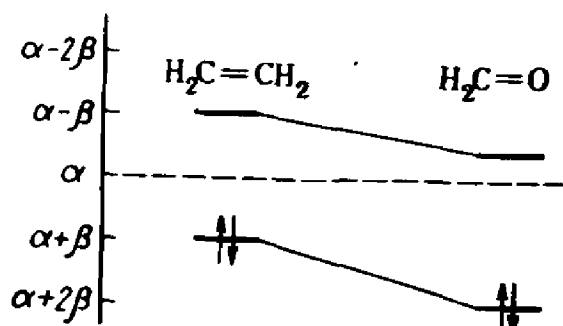


Рис. 8.11. Диаграмма энергетических уровней молекул этилена и формальдегида

щим для любых сопряженных систем с гетероатомами произведенных из изoeлектронных им углеводородов.

Уравнения для расчета коэффициентов при АО формальдегида соответствуют его секулярному детерминанту (8.59):

$$c_1(x+1) + c_2 = 0;$$

$$c_1 + c_2x = 0;$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1.$$

Их решение приводит к МО

$$\Psi_1 = 0,850 \chi_1 + 0,525 \chi_2 \quad (8.60)$$

$$\Psi_2 = 0,525 \chi_1 - 0,850 \chi_2,$$

которые показаны на рис. 8.12. Как уже отмечалось при рассмотрении МО двухатомных молекул, увеличение электроотрицательности одного из атомов ведет к вслущиванию МО на его АО в связывающей и противоположному эффекту в антисвязывающей МО.

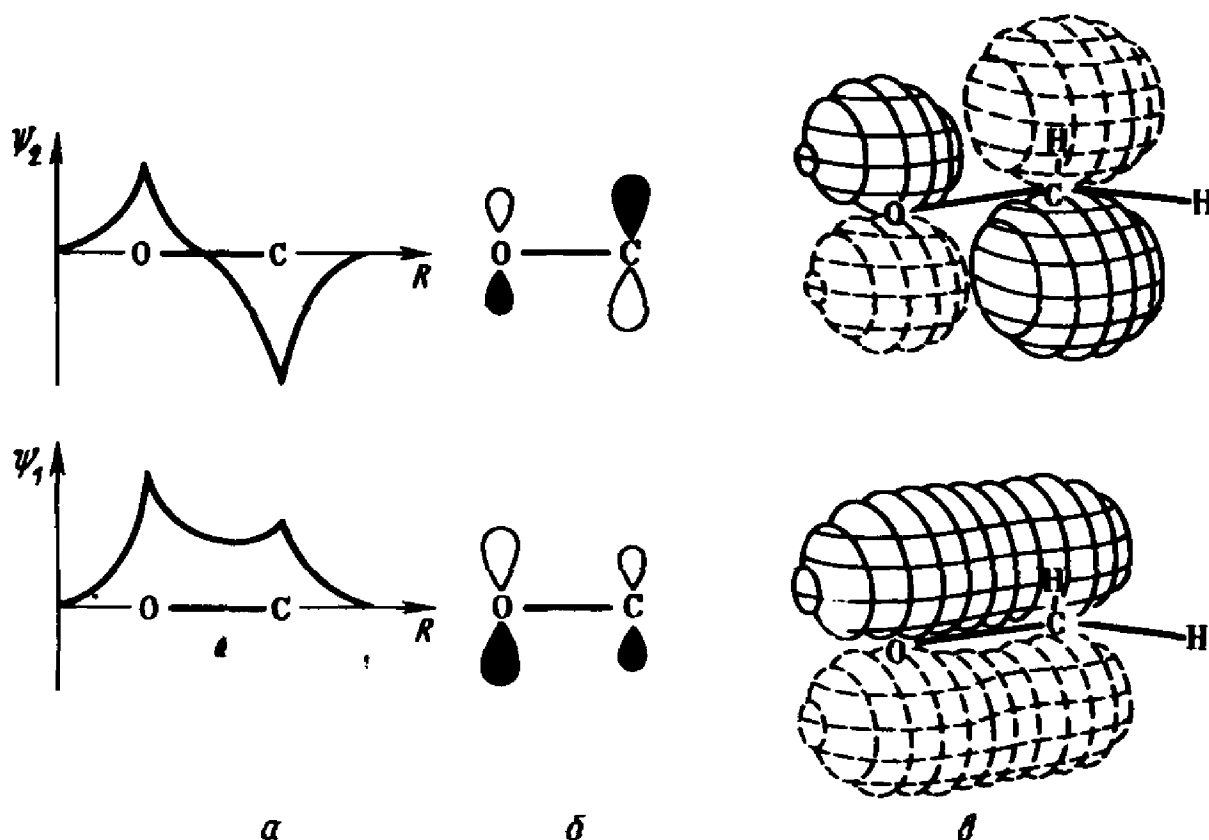


Рис. 8.12. π -Молекулярные орбитали формальдегида:
а — радиальные части; б — схематическое изображение двумя P_z -АО; в — пространственное распределение

Задача 8.5. Получить МО молекулы пиридина, используя ее свойства симметрии.

8.7. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПЛОТНОСТИ, ЗАРЯДЫ, ПОРЯДКИ СВЯЗЕЙ И ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ, МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

При описании результатов расчета волновых функций отдельных молекул и в целях сопоставления их с экспериментальными характеристиками оказывается полезным ввести ряд понятий, определяемых значениями коэффициентов АО в МО и энергиями последних.

Электронная плотность. Полная электронная плотность, создаваемая π -электронами сопряженной молекулы, равна в приближении ЛКАО МО:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^2 d\tau &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \Psi_i^2 d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_i n_i \left(\sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \right)^2 d\tau = \\ &= \sum_i n_i \left(\sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{\mu}^2 d\tau + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} c_{\mu i} c_{\nu i} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{\mu} \chi_{\nu} d\tau \right) = N, \end{aligned} \quad (8.61)$$

где n_i — число электронов на i -й МО; N — общее число π -электронов в молекуле. Коэффициенты $c_{\mu i}$ при АО предполагаются действительными. При условии ортонормированности АО χ_{μ} и χ_{ν} , принимаемом в методе МОХ, двойная сумма в (8.61) обращается в нуль и это выражение сводится к сумме:

$$\sum_i n_i c_{1i}^2 + \sum_i n_i c_{2i}^2 + \dots + \sum_i n_i c_{ri}^2 = N. \quad (8.62)$$

Каждую сумму в выражении (8.62) можно приближенно рассматривать как вклад электронов, находящихся на орбитали μ -го атома, в полную электронную плотность. Соответственно выражение

$$P_{\mu\mu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^2 \quad (8.63)$$

называют *электронной плотностью на μ -м атоме* (физически электронная плотность — это величина $eP_{\mu\mu}$, где e — заряд электрона).

Очевидно, что существует тесная связь определения (8.63) с элек-

тронной заселенностью атомной орбитали (7.4), введенной Маллиkenом.

Рассчитаем электронные плотности на атомах в аллильном катионе, радикале и анионе, воспользовавшись рассчитанными для этой системы МО [см. (8.26)]:

$$\text{катион} \quad (n_1=2): P_{11}=P_{33}=2(1/2)^2=0,5; P_{22}=2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=1;$$

$$\text{радикал} \quad (n_1=2, n_2=1): P_{11}=P_{33}=2\left(\frac{1}{2}\right)^2+\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=1;$$

$$P_{22}=2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=1;$$

$$\text{анион} \quad (n_1=n_2=2): P_{11}=P_{33}=2(1/2)^2+2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=1,5;$$

$$P_{22}=2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2=1.$$

Определение электронной плотности (8.63) имеет лишь приближенный физический смысл. Действительно, хотя на рис. 8.4, 8.5, 8.6, 8.12 полная электронная плотность (Ψ^2 для связывающих МО) имеет максимумы в районе ядер атомов, она весьма значительна и в межъядерной области, что и обеспечивает связывание. Тем не менее выражение (8.63), общее для всех методов НДП, пренебрегающих перекрыванием, является полезным и наглядным приближением.

Заряд атома определяется выражением

$$q_\mu = \eta_\mu - P_{\mu\mu}, \quad (8.64)$$

где η_μ — число электронов, вносимых атомом μ в общую π -систему; $\eta_\mu=1$ для углерода, пиридинового азота, карбонильного кислорода и $\eta_\mu=2$ для пиррольного и анилинового азота, фуранового, фенольного, оксониевого кислорода и пр.

Заряды на атомах для производных аллильной системы определяют по рассчитанным ранее величинам:

$$\text{катион} \quad q_1=q_3=0,5, q_2=0;$$

$$\text{радикал} \quad q_1=q_2=q_3=0;$$

$$\text{анион} \quad q_1=q_2=-0,5, q_3=0.$$

Для молекулы формальдегида с помощью соотношений (8.63) и (8.64) легко вычислить электронные плотности и соответствующие заряды на атомах 1 (кислород) и 2 (углерод):

$$P_{11}=1,445; P_{22}=0,555; q_1=-0,445; q_2=+0,445.$$

Ясно, что при изменении чисел заполнения МО — n_i соотношение (8.63) позволяет оценить перераспределение π -электронной плотности при электронном переходе. Так, для $\pi=\pi^*$ -возбужденного состояния молекулы формальдегида $n_1=1$, $n_2=1$ имеем:

$$P_{11}^*=1,0; P_{22}^*=1,0; q_1^*=0; q_2^*=0.$$

В результате возбуждения атом кислорода, имевший в основном состоянии большую электронную плотность, теряет ее, а атом углерода — приобретает. Подобные перераспределения электронной плотности при электронных переходах весьма важны для интерпретации реакционной способности молекул в ходе фотохимических реакций.

Порядок связи. Вследствие отмеченной значительной электронной плотности в пространстве между связанными атомами в молекуле необходимо ввести в метод МОХ выражение для ее характеристики. Ч. Коулсон* (1939) предложил использовать в этих целях величину так называемого порядка подвижной связи (или просто *порядка связи*) между атомами μ и ν :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i}. \quad (8.65)$$

Эти члены возникают как коэффициенты при интегралах перекрывания в двойной сумме (8.61) и вследствие ортонормированности АО исчезают вместе с интегралами перекрывания. Выражение (8.65) предполагает все же, что, если произведение $c_{\mu i} c_{\nu i}$ достаточно велико (и положительно), существует значительная вероятность найти электрон в i -й МО в пространстве между атомами μ и ν . Структура определения (8.65) тесно связана с межорбитальной заселенностью Малликена (7.4).

Смысл порядка связи и его соответствие со сложившимися в химии представлениями о степени связности иллюстрируются подсчетом величины P_{12} этилена. Воспользовавшись коэффициентами связывающей МО (8.22) этилена, имеем

$$P_{12} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 1.$$

Поскольку это порядок лишь π -связи, для определения общего порядка связи его следует суммировать с порядком σ -связи, принимаемым в МОХ для любых связей равным единице. Общий порядок связи равен двум.

В случае этилена имеем максимально возможный для любой системы порядок π -связи. Для делокализованных систем с большим

*Чарльз Коулсон (1910—1973) — английский математик, доктор теологии. Широко известен своими работами по теории химической связи.

числом центров порядка связей имеют более низкие значения. Так, например, для аллильных производных:

$$\text{катион} \quad P_{12} = P_{23} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707; \quad P_{13} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2} = \frac{1}{2};$$

$$\text{радикал} \quad P_{12} = P_{23} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707;$$

$$P_{13} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 0;$$

$$\text{анион} \quad P_{12} = P_{23} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707;$$

$$P_{13} = 2 \frac{1}{2} \frac{1}{2} - 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = -\frac{1}{2}.$$

Рассчитанные порядки связей для соседних атомов указывают на их полную выравненность в катионе, радикале и анионе. Об этом же свидетельствуют приведенные ранее величины электронных плотностей и зарядов.

Имеется еще один аспект сделанного расчета порядков связей. В аллильном катионе между концевыми атомами существует значительное связывание $P_{13} = \frac{1}{2}$, указывающее на тенденцию к циклической циклопропенильной $(4n+2)$ -системе:



В радикале это связывание отсутствует, а в анионе порядок связи — отрицательный, что соответствует антисвязыванию и невыгодности перехода к циклической антиароматической системе циклопропенильного аниона.

Другая интерпретация $P_{\mu\mu}$ и $P_{\mu\nu}$. Можно связать понятия электронной плотности и порядка связи с полной энергией молекулы E .

В вариационном методе Ритца энергия определяется выражением (1.62):

$$E = \frac{\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu} c_{\nu} H_{\mu\nu}}{\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu} c_{\nu} S_{\mu\nu}}.$$

В хюккелевском приближении для отдельной нормированной МО это выражение можно записать так:

$$\varepsilon_i = \sum_{\mu} c_{\mu i}^2 \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} c_{\mu i} c_{\nu i} \beta_{\mu\nu}. \quad (8.66)$$

Двойное суммирование проведено только по соседним атомам.

В методе МОХ, где не учитывается отталкивание между электронами на различных МО (так же как и двух электронов на одной), полная энергия есть просто сумма энергий отдельных электронов:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i. \quad (8.67)$$

С учетом (8.66)

$$E = \sum_{\mu} \left(\sum_i n_i c_{\mu i}^2 \right) \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \left(\sum_i n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \right) \beta_{\mu\nu}; \quad (8.68)$$

$$E = \sum_{\mu} p_{\mu\mu} \alpha_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} p_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu}.$$

Рассмотрим, как изменится величина полной энергии с изменением кулоновского интеграла α_{μ} . В первом порядке теории возмущений

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial \alpha_{\mu}} \right) \Delta \alpha_{\mu} = \left[\left(\frac{dE}{d\alpha_{\mu}} \right) + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial E}{\partial p_{\nu\nu}} \right) \left(\frac{\partial p_{\nu\nu}}{\partial \alpha_{\mu}} \right) \right] \Delta \alpha_{\mu}. \quad (8.69)$$

Полная энергия является минимумом по отношению к любому способу варьирования коэффициентов при АО, а так как электронные плотности представляют собой функции этих коэффициентов, все члены суммы в уравнении (8.69) не отличаются от нуля. Из (8.68) следует, что

$$p_{\mu\mu} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_{\mu}}; \quad (8.70)$$

$$\Delta E = p_{\mu\mu} \Delta \alpha_{\mu}. \quad (8.71)$$

Подобным образом можно показать, что

$$p_{\mu\nu} = \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}}. \quad (8.72)$$

Итак, соотношения (8.68), (8.70), (8.72) устанавливают связь между энергией молекулы и электронными плотностями на атомах и порядками связей.

Атом-атомные и связь-связевые поляризуемости. Изменение кулоновского интеграла на атоме μ отразится на величине полной

энергии так же, как возмущение второго порядка, так как изменение электронной плотности на атоме μ повлечет за собой перераспределение электронных плотностей на других атомах. Степень такого перераспределения характеризует величины атом-атомных поляризуемостей:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu \partial \alpha_\nu} = \pi_{\mu\nu} = \pi_{\nu\mu} = \frac{\partial p_{\nu\mu}}{\partial \alpha_\mu} = \frac{\partial p_{\mu\mu}}{\partial \alpha_\nu}. \quad (8.73)$$

Подобным образом определяются связь-связевые поляризуемости:

$$\pi_{\mu\nu, \lambda\sigma} = \frac{\partial p_{\mu\nu}}{\partial \beta_{\lambda\sigma}} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \beta_{\lambda\sigma} \partial \beta_{\mu\nu}} = \pi_{\lambda\sigma, \mu\nu}. \quad (8.74)$$

Атом-атомные поляризуемости, как и связь-связевые, можно представить в виде зависимости от коэффициентов разложения МО по АО. Предполагая, как и ранее, что коэффициенты при АО действительные, можно получить соотношение

$$\pi_{\mu\nu} = -4 \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{своб}} \frac{(c_{\mu i} c_{\nu i})(c_{\mu j} c_{\nu j})}{E_j - E_i}. \quad (8.75)$$

Для самополяризуемости это выражение выглядит как

$$\pi_{\mu\mu} = -4 \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{своб}} \frac{c_{\mu i}^2 c_{\mu j}^2}{E_j - E_i} \quad (8.76)$$

и является, следовательно, всегда отрицательной величиной. В рамках метода МОХ при определении энергий МО (E_j , E_i) в единицах

β атом-атомные поляризуемости получаются в единицах $\left(\frac{1}{\beta}\right)$, и так как β — отрицательная величина, то самополяризуемости в этих единицах всегда положительны. Это понятно, так как из (8.73) имеем

$$\Delta p_{\mu\mu} = \pi_{\mu\mu} \Delta \alpha_\mu, \quad (8.77)$$

т. е. увеличение кулоновского интеграла на атоме μ должно приводить к увеличению электронной плотности на этом атоме.

Матрица плотности первого порядка имеет следующий вид:

$$P = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1n} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_{n1} & P_{n2} & \dots & P_{nn} \end{pmatrix}. \quad (8.78)$$

Например, для молекулы бутадиена в рамках метода Хюккеля эта матрица такова:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0,896 & 0 & -0,446 \\ 0,896 & 1 & 0,446 & 0 \\ 0 & 0,446 & 1 & 0,896 \\ -0,446 & 0 & 0,896 & 1 \end{pmatrix}. \quad (8.79)$$

Задача 8.6. Рассчитайте элементы матрицы плотности (8.79), используя МО (8.30).

Матрица плотности первого порядка позволяет вычислить любое одноэлектронное свойство того состояния системы, к которому она относится. Если обозначить это свойство Λ , то его среднее значение равно следу произведения матриц P и Λ :

$$\langle \Lambda \rangle = \text{Tr } P\Lambda = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Lambda_{\mu\nu}. \quad (8.80)$$

В качестве примера рассмотрим вычисление энергии молекулы бутадиена в приближении МОХ. Умножая матрицу A (8.32) на матрицу P (8.79) и суммируя диагональные элементы, получим

$$E = \langle A \rangle = \text{Tr} \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0,896 & 0 & -0,446 \\ 0,896 & 1 & 0,446 & 0 \\ 0 & 0,446 & 1 & 0,896 \\ -0,446 & 0 & 0,896 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \alpha + 0,896\beta + \alpha + 0,896\beta + 0,446\beta + \alpha + 0,896\beta + 0,446\beta + \alpha + 0,896\beta = 4\alpha + 4,476\beta.$$

Это значение с точностью до погрешности вычисления совпадает с энергией бутадиена, вычисленной по соотношению (8.67):

$$E = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4,472\beta + 4\alpha.$$

8.8. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ МЕТОДА ШП ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ХЮККЕЛЕВСКИМ РАСЧЕТОМ

На примере молекулы формальдегида легко проиллюстрировать проведение расчета на основе метода, учитывающего кулоновское отталкивание электронов и, как следствие, требующего проведения итерационной процедуры самосогласования. Кроме того, этот расчет позволит сравнить полученные результаты с данными метода МОХ. Процедуру самосогласования для молекулы формальдегида можно провести без использования ЭВМ, так как необходимо диагонализировать матрицу второго порядка. Чтобы

не затруднять расчет, проведем его с фиксированной длиной связи $C=O$, для которой примем, что кулоновский интеграл $\gamma_{12}=8,583$ эВ, а резонансный интеграл $\beta_{12}=-2,16$ эВ. Остальные параметры равны: $\gamma_{11}=15,227$; $\gamma_{22}=11,16$; $u_{11}=-17,697$, $u_{22}=-11,16$ (нумерация атомов показана на структуре XXVII). Положим вначале $P_{11}=P_{22}=1$, тогда, согласно (7.63), имеем в нулевом приближении:

$$F_{11} = -17,697 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 15,227 = -10,084 \text{ эВ};$$

$$F_{12} = -2,16 - \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 8,583 = -6,452 \text{ эВ};$$

$$F_{22} = -11,16 + \frac{1}{2} \cdot 1 \cdot 11,13 = -5,595 \text{ эВ}.$$

Теперь необходимо диагонализировать матрицу (4.70), которая в нашем случае примет вид

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon & F_{12} \\ F_{12} & F_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Подставляя числовые значения, получим:

$$\begin{vmatrix} -10,084 - \varepsilon & -6,452 \\ -6,452 & -5,595 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0;$$

$$\varepsilon^2 + 15,678\varepsilon + 14,795 = 0;$$

$$\varepsilon_1 = -14,67 \text{ эВ}; \quad \varepsilon_2 = -1,01 \text{ эВ}.$$

Затем найдем коэффициенты C_{μ} и, следовательно, вид МО. Для этого необходимо подставить значения энергии в уравнения (4.69) и решить систему линейных однородных уравнений. Найдем коэффициенты МО ЛКАО для низшего энергетического уровня ε_1 (второй индекс у коэффициентов опустим):

$$\begin{cases} (-10,084 + 14,67) c_1 - 6,452 c_2 = 0 \\ -6,452 c_1 + (-5,595 + 14,67) c_2 = 0. \end{cases}$$

Отсюда $c_2 = 0,711 c_1$. Используя условие нормировки $c_1^2 + c_2^2 = 1$, получим значения $c_1 = 0,815$; $c_2 = 0,579$. Для второго значения энергии $(-1,01)$ также можно найти коэффициенты в разложении МО по АО. Однако в данном случае можно сразу записать, что $c_1 = 0,579$; $c_2 = -0,815$. Тем не менее вид этой МО не влияет на процедуру самосогласования, так как вторая МО является незанятой (виртуальной).

Вычислим теперь значения элементов матрицы плотности (8.65) в первом приближении:

$$P_{11} = 2 \cdot 0,815 \cdot 0,815 = 1,329;$$

$$P_{12} = 2 \cdot 0,579 \cdot 0,815 = 0,944;$$

$$P_{22} = 2 \cdot 0,579 \cdot 0,579 = 0,671.$$

С полученными значениями $P_{\mu\nu}$ необходимо найти новые матричные элементы $F_{\mu\nu}$:

$$F_{11} = -17,697 + \frac{1}{2} \cdot 1,329 \cdot 15,227 + (0,671 - 1) \cdot 8,583 = -10,402 \text{ эВ};$$

$$F_{12} = -2,16 - \frac{1}{2} \cdot 0,944 \cdot 8,583 = -6,213 \text{ эВ};$$

$$F_{22} = -11,16 + \frac{1}{2} \cdot 0,671 \cdot 11,13 + (1,329 - 1) \cdot 8,583 = -4,603 \text{ эВ}.$$

Диагонализуем новую матрицу:

$$\begin{vmatrix} -10,402 - \varepsilon & -6,213 \\ -6,213 & -4,603 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0;$$

$$\varepsilon_1 = -14,36 \text{ эВ}; \quad \varepsilon_2 = -0,65 \text{ эВ}.$$

Для низшего значения энергии

$$c_1 = 0,844; \quad c_2 = 0,537; \quad P_{11} = 1,423; \quad P_{12} = 0,906; \quad P_{22} = 0,577.$$

Ясно, что в процессе самосогласования коэффициенты $c_{i\mu}$ для вакантных орбиталей можно не вычислять, так как они не влияют на матрицу $P_{\mu\nu}$ и, следовательно, на значения матричных элементов оператора Фока. Продолжая самосогласование, получим данные, которые сведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3. Изменения ε_i , $P_{\mu\nu}$ и полной энергии E_π молекулы формальдегида в процессе самосогласования

Номер итерации	ε_i	$P_{\mu\nu}$	E_π	$ \Delta P_{\mu\nu} ^*_{\max}$
1	-14,67 -1,0086	1,3286 0,6714 0,9444	-40,4483	0,3286
2	-14,3588 -0,6466	1,4230 0,5770 0,9061	-40,5439	0,0944
3	-14,197 -0,615	1,4332 0,5668 0,9014	-40,5462	0,0102
4	-14,178 -0,613	1,4586 0,5408 0,8882	-40,5503	0,0260
5	-14,1260 -0,6164	1,4672 0,5326 0,8839	-40,5526	0,0086

Номер итерации	ε_i	$P_{\mu\nu}$	E_π	$ \Delta P_{\mu\nu} ^*_{\max}$
6	-14,1082	1,4706	-40,5564	0,0032
	-0,6142	0,5294		
		0,8824		
7	-14,1020	1,4718	-40,5568	0,0012
	-0,6124	0,5282		
		0,8817		
8	-14,0990	1,4724	-40,5570	0,0006
	-0,6114	0,5276		
		0,8813		
9	-14,0978	1,4725	-40,5571	0,0001
	-0,6130	0,5275		
		0,8813		

* $|\Delta P_{\mu\nu}|_{\max}$ — максимальная разность между элементами матрицы плотности n -й и $(n-1)$ -й итерации.

Процедуру самосогласования проводят до тех пор, пока $|\Delta P_{\mu\nu}|_{\max}$ не станет меньше заданного числа δ . Обычно δ принимают равным 10^{-4} – 10^{-5} . В некоторых случаях сходимость может достигаться более медленно, но обычно 15–20 итераций бывает достаточно для достижения точности 10^{-4} . Иногда элементы матрицы плотности осциллируют или даже не стремятся к пределу (отсутствие сходимости). В этих случаях применяют специальные процедуры ускорения и достижения сходимости.

Хюккелевский расчет молекулы формальдегида (см. разд. 8.6) привел к значениям элементов матрицы плотности $P_{11}=1,445$; $P_{12}=0,892$; $P_{22}=0,555$, которые находятся между значениями $P_{\mu\nu}$, соответствующими третьей и четвертой итерациям метода ППП ($\varepsilon=10^{-2}$). Такая ситуация сохраняется обычно и в расчетах более сложных молекул. В связи с этим иногда в качестве начальных $P_{\mu\nu}$ берут хюккелевские значения. Такое приближение сокращает количество итераций на две-три и вряд ли существенно для ускорения сходимости.

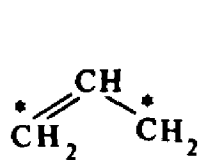
8.9. СВОЙСТВА АЛЬТЕРНАНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Еще в 1940 г. Ч. Коулсон и Дж. Рашбрук ввели важное деление сопряженных углеводородов на два класса — *альтернантные углеводороды* (АУ) и *неальтернантные углеводороды* (НАУ) — и исследовали их свойства.

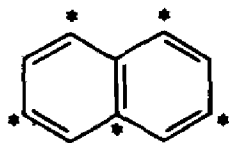
К АУ относят сопряженные системы, не содержащие нечетно-членных циклов. Это позволяет подразделить все атомы (орбитали)

АУ на два типа: «со звездочкой» и «без звездочки» — таким образом, чтобы атомы различных типов обязательно чередовались. АУ делятся по типу числа атомов на четные и нечетные. Для первых из них, очевидно, число атомов со звездочкой равно числу атомов без звездочки, для вторых превышает число последних на единицу.

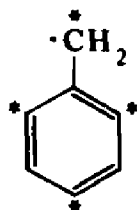
Таким образом, все четные аннулены и полиены относят к АУ. Структуры XXVIII — XXXII представляют примеры некоторых АУ и НУ:



XXVIII АУ



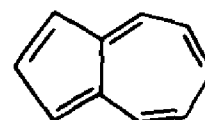
XXIX АУ



XXX АУ



XXXI НУ



XXXII НУ

Определение АУ является топологическим и позволяет установить для них ряд ценных закономерностей и соотношений между энергетическим уровнями, коэффициентами разложения и их функциями, такими, например, как электронная плотность, и др. Прежде чем сформулировать основные из этих закономерностей, укажем, что результаты расчетов АУ по методам МОХ и ППП близки и доказанные в рамках метода МОХ соотношения сохраняют свою силу и в методе ППП. Выделение АУ в отдельный класс имеет смысл только в приближении НДП (см. гл. 7). Классификация углеводородов на АУ и НАУ основывается на теоретических представлениях, а не на обычной химической классификации. Впервые нижеприведенные теоремы были сформулированы Коулсоном и Рашбруком, а позднее более подробно разработаны Коулсоном и Лонге-Хиггинсом.

1. *Теорема парности* утверждает, что в любом АУ все МО разбиваются на симметричные относительно нулевого уровня ($x=0$) пары, т. е. каждой связывающей МО с энергией $-x_i$ (в

единицах $\frac{\alpha - E}{\beta}$) соответствует антисвязывающая с энергией x_i . След-

ствия этого положения иллюстрированы расчетами, представленными графически на рис. 8.3 и 8.7. Между коэффициентами при АО в таких связывающих (индекс i) и антисвязывающих (индекс j) МО также существует простое соотношение: коэффициенты в антисвязывающих МО на атомах со звездочкой совпадают по значению и знаку с коэффициентами АО атомов со звездочкой в связывающих МО, а на атомах без звездочки меняют знак на обратный:

$$x_i = -x_j; \quad (8.81)$$

$$c_{\mu i}^* = c_{\mu j}; \quad (8.82)$$

$$c_{vi} = -c_{vj}. \quad (8.83)$$

Примером, показывающим справедливость этого вывода, могут служить рассчитанные ранее МО аллила и бутадиена.

Задача 8.7. Доказать теорему парности.

2. В любом нейтральном АУ полная электронная плотность в молекуле (или радикале) равномерно распределена по всем атомам, т. е.

$$p_{\mu\mu} = 1. \quad (8.84)$$

3. Порядок связи в нейтральном углеводороде между атомами одного класса (со звездой или без) равен нулю. Проверка справедливости второго и третьего утверждений может быть проведена путем анализа матрицы плотности первого порядка бутадиена (8.79). Из утверждения 2 следует, что порядок связи между соседними атомами не может быть больше 1. Действительно, из неравенств Коши—Буняковского следует:

$$\left(\sum_{i=1}^n c_{\mu i} c_{vi} \right)^2 \leq \left(\sum_{i=1}^n c_{\mu i}^2 \right) \left(\sum_{i=1}^n c_{vi}^2 \right), \quad (8.85)$$

$$p_{\mu\nu}^2 \leq p_{\mu\mu} p_{\nu\nu} = 1,$$

т. е.

$$|p_{\mu\nu}| \leq 1.$$

Таким образом, можно заключить, что насыщенность связей в молекулах альтернантных углеводородов не выше насыщенности двойной связи в молекуле этилена ($p_{\mu\nu} = 1$).

Правила 1—3 справедливы для всех альтернантных углеводородов. Для формулировки остальных закономерностей необходимо разбить АУ на *четные*, т. е. содержащие $2N$ -атомов углерода, и *нечетные*.

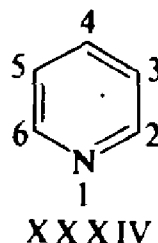
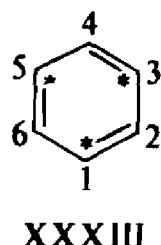
4. Для четных нейтральных АУ атом-атомные поляризуемости (в единицах $1/\beta$) отрицательны, если атомы относятся к одному и тому же (со звездой или без звезды) ряду.

Эта теорема служит теоретическим основанием для экспериментально установленного правила альтернирующей полярности в сопряженных системах, чем они отличаются от насыщенных систем, где передача электронного эффекта от заместителя монотонно ослабляется по мере удаления реакционного центра.

Таблица 8.4. Атом-атомные поляризуемости бензола и электронные плотности на атомах в молекуле пиридина ($h=0,5$)

Атом-атомные поляризуемости бензола, $1/\beta$	Номер атома в пиридине XXXIV	Электронная плотность на атомах пиридина	
		рассчитанная по (8.77)	полученная прямым расчетом
$\pi_{11} = 0,398$	1	1,199	1,195
$\pi_{12} = -0,157$	2	0,921	0,923
$\pi_{13} = 0,009$	3	1,005	1,005
$\pi_{14} = -0,102$	4	0,961	0,950

В табл. 8.4 приведены атом-атомные поляризуемости, вычисленные для молекулы бензола. Пользуясь этими значениями, можно рассчитать в первом порядке теории возмущений по формуле (8.77) распределение зарядов в молекуле пиридина. Последнюю можно рассматривать как результат замены одного из метиновых звеньев изоэлектронным sp^2 -гибридизованным атомом азота. Величина $\Delta\alpha$ в этом случае равна $0,5\beta$ (табл. 8.4):



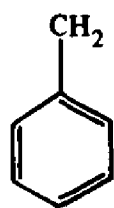
С одной стороны, можно видеть весьма хорошее совпадение данных приближенного и точного расчетов. С другой стороны, полученное альтернирование электронных плотностей на атомах пиридина хорошо объясняет его химические свойства: нуклеофильное замещение (аминирование, гидроксילирование) в положения 2, 4 ядра и электрофильное замещение (сульфирование) в положение 3.

5. Число несвязывающих молекулярных орбиталей НСМО (Z) не меньше $N-2T$, где N — число атомов углерода; T — максимальное число двойных связей в какой-либо резонансной структуре:

$$Z \geq N - 2T. \quad (8.86)$$

Проиллюстрируем правило (8.86) некоторыми примерами (см. с. 300).

В общем виде удастся найти только оценку снизу (8.86). Вывести формулу для нахождения точного числа НСМО не представляется возможным. С числом НСМО тесно связана задача об определении мультиплетности основного состояния альтернантного углеводорода.

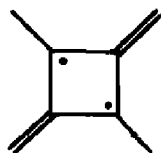


XXXV

$$N = 7$$

$$T = 3$$

$$Z = 1$$

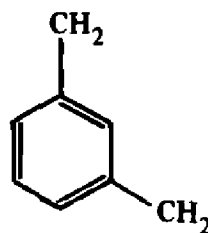


XXXVI

$$N = 6$$

$$T = 2$$

$$Z = 2$$

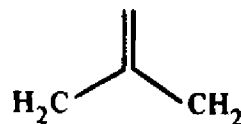


XXXVII

$$N = 8$$

$$T = 3$$

$$Z = 2$$



XXXVIII

$$N = 4$$

$$T = 1$$

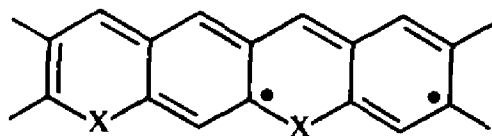
$$Z = 2$$

6. Полный спин S основного состояния альтернантного углеводорода определяется соотношением (А. А. Овчинников)

$$S = \frac{|n_A - n_{A^*}|}{2}, \quad (8.87)$$

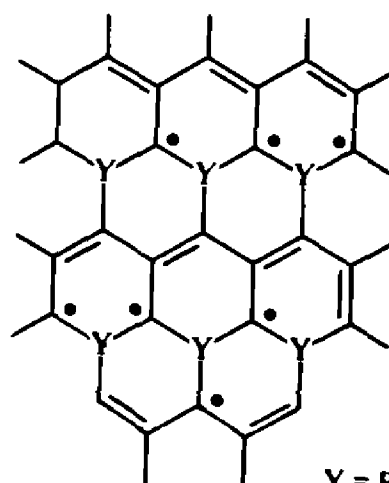
где n_A и n_{A^*} — соответственно число атомов углерода без звезды и со звездой.

Так, для систем XXXVI — XXXVIII полный спин должен быть равен единице и основное состояние должно быть триплетным. Ясно, что соотношения (8.86) и (8.87) взаимосвязаны. Правило (8.87) открывает возможность для целенаправленного поиска органических соединений с высокой мультиплетностью основного состояния вплоть до ферромагнетиков ($S \rightarrow \infty$). Для этого необходимо, чтобы полный спин был пропорционален размеру молекулы. Вот несколько примеров гипотетической реализации указанной зависимости на макромолекулах углеводородов с периодически введенными гетероатомами. Последние не должны приниматься во внимание при разбиении атомов на два класса:



XXXIX

$X = O, S$

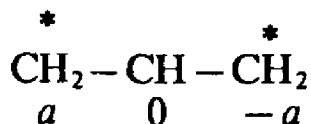


XL

$Y = B, N$

7. Несвязывающая МО нечетного альтернантного углеводорода состоит только из атомных орбиталей отмеченных звездочкой атомов (полагают, что последних больше, чем атомов без звездочки), коэффициенты при атомных орбиталях не отмеченных звездочкой атомов обращаются в нуль.

Если дополнительно к этому утверждению воспользоваться формулой Лонге-Хиггинса, согласно которому в выражении НСМС сумма коэффициентов МО ЛКАО для отмеченных атомов, присоединенных к данному неотмеченному атому, обращается в нуль, то можно с помощью простых рассуждений находить вид НСМО. Поясним эту процедуру на примерах аллильного радикала XXVIII и более сложного бензильного радикала XLI (см. с. 302):



Пусть коэффициент при первом атоме углерода равен a , тогда при третьем атоме он равен $-a$. Из условия нормировки МО имеем

$$(a)^2 + (-a)^2 = 2a^2 = 1, \quad a = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad -a = -\frac{1}{\sqrt{2}},$$

что согласуется с (8.26).

Если в бензиле обеспечить коэффициент при метиленовом атоме углерода a , то для остальных атомов со звездочкой необходимо положить коэффициенты равными $\left|\frac{a}{2}\right|$. Условие нормировки позволяет получить величину a :

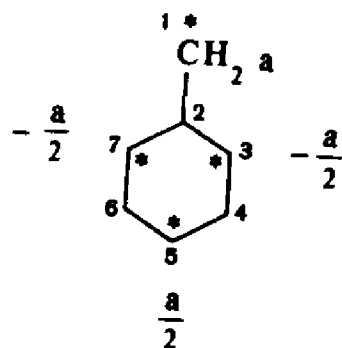
$$a^2 + \left(-\frac{a}{2}\right)^2 + \left(-\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{7}{4}a^2 = 1;$$

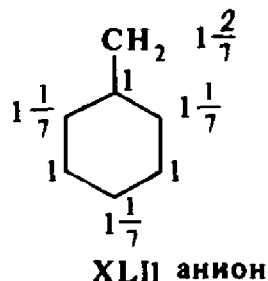
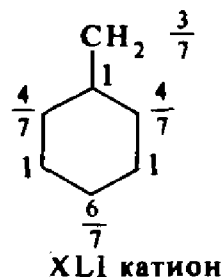
$$a = 2\sqrt{1/7};$$

$$\Psi_{\text{нссв}} = 2\sqrt{1/7} \chi_1 - \sqrt{1/7} \chi_3 + \sqrt{1/7} \chi_5 - \sqrt{1/7} \chi_7.$$

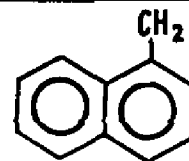
В катионе и анионе АУ по сравнению с радикалом с несвязывающей МО отнимается или на нее прибавляется один электрон. Таким образом, знание вида этой МО позволяет рассчитать распределение полной электронной плотности в катионе и анионе. Для этого от значений $p_{\text{и}} = 1$ на каждом атоме радикала (8.84) следует отнять (для катиона) или прибавить (для аниона) значение электронных плотностей на несвязывающей МО (см. с. 302).

Кроме того, учитывая третье правило, можно без труда найти по виду НСМО порядок связи между отмеченными атомами в катионах и анионах нечетных альтернантных систем.





Задача 8.8. Определите вид НСМО α -нафтилметила



8.10. ТЕПЛОТЫ АТОМИЗАЦИИ ПОЛИЕНОВ

Изучение энергетических факторов в ряду линейных полиенов представляет самостоятельный интерес и вместе с тем лежит в основе количественных критериев ароматичности (см. разд. 8.11). Принципиальные результаты были получены Дьюаром с помощью метода ППП из расчетов классических полиенов, строение которых описывается одной резонансной структурой. Примером таких полиенов могут служить полиены (XLIII):



XLIII

Если сопряжение не изменяется с ростом n , т. е. длины ординарной и двойной связей остаются неизменными, то теплота образования полиена может быть записана в виде суммы:

$$\begin{aligned} \Delta H &= (n+1) E_{\text{C}=\text{C}} + n E_{\text{C}-\text{C}} + (2n+4) E_{\text{C}-\text{H}} = \\ &= n (E_{\text{C}=\text{C}} + E_{\text{C}-\text{C}} + 2 E_{\text{C}-\text{H}}) + (E_{\text{C}=\text{C}} + 4 E_{\text{C}-\text{H}}), \end{aligned} \quad (8.88)$$

где $E_{\text{C}=\text{C}}$ — энергия двойной связи в полиене; $E_{\text{C}-\text{C}}$ — энергия ординарной связи в полиене; $E_{\text{C}-\text{H}}$ — энергия связи $\text{C}-\text{H}$.

Теплота атомизации полиена (XLIII) должна быть линейной функцией числа звеньев n . Действительно, расчеты по методу ППП в параметризации Дьюара приводят к выводу о том, что связи в полиенах локализованы и их энергия практически не меняется с ростом цепи сопряжения (рис. 8.13).

Энергия связи $\text{C}-\text{H}$ равна 4,4375 эВ (см. табл. 7.17), это позволяет по графику рис. 8.13 определить энергии $E_{\text{C}=\text{C}}$ и $E_{\text{C}-\text{C}}$. Известно, что энергия чисто ординарной $\text{C}-\text{C}$ связи равна 3,9408 эВ (см. табл. 7.18) — это на 0,4 эВ меньше, чем энергия формально ординарной связи в полиенах. Такое отличие в энергиях вызвано тем, что в полиенах связи $\text{C}-\text{C}$ имеют довольно значительный π -порядка

док ($\sim 0,2$ нм) и они короче ($0,146$ нм) по сравнению с чистыми связями $C-C$ ($0,1512$ нм). Согласно теоретическим оценкам, энергия двойных связей E_{C-C} почти не отличается от энергии связи в этилене.

Такая ситуация, т. е. линейность ΔH в зависимости от n , сохраняется и в других типах полиенов. Например, для радиаленов, т. е. циклических полиенов общей формулы C_nH_n , в которых каждый циклический атом углерода связан с метиленовой группой двойной связью, энергия атомизации может быть записана как

$$\Delta H = n(E_{C-C} + E_{C-H} + 2E_{C-H}). \quad (8.89)$$

Прямая $\Delta H(n)$ для радиаленов должна иметь наклон, аналогичный наклону прямой для линейных полиенов, и должна проходить через начало координат. Это подтверждают данные расчетов, представленные на рис. 8.13. Соединения XLIV и XLV являются соответственно 3- и 6-членными радиаленами:

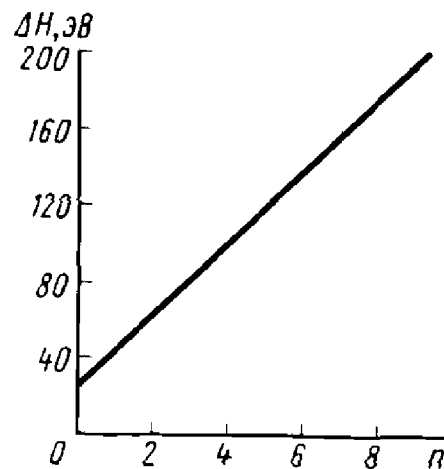
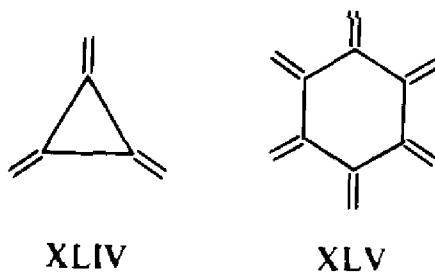
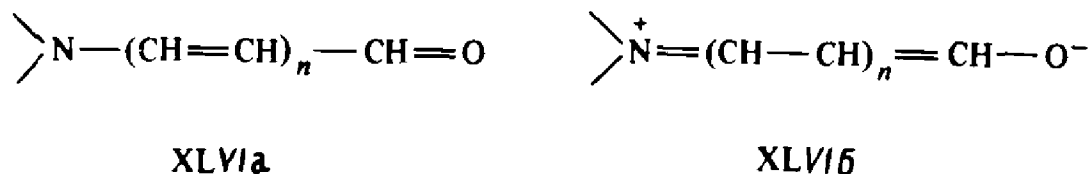


Рис. 8.13. Зависимость теплоты атомизации ΔH полиенов от длины цепи сопряжения



Отметим, что для неклассических полиенов, т. е. полиенов, для которых возможно написание более чем одной резонансной структуры, например для винилогов диметилформаида (XLVI)



локализация связей не очень сильная, тем не менее и в них с несколько меньшей точностью ($\sim 8-12$ кДж/моль) теплоты образования можно представить как сумму энергий связей.

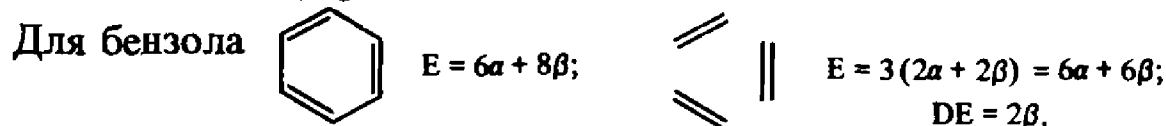
8.11. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Разбиение циклических полиенов на два класса — ароматических и антиароматических — согласно соотношению (8.16) является качественным. В то же время необходимы количественные энергетические оценки степени ароматичности — антиароматичности. Это привело к разработке некоторых новых понятий.

8.11.1. Хюккелевская энергия резонанса

Самый простой способ оценки ароматичности заключается в расчете энергии делокализации DE , или энергии резонанса, т. е. разности между полной электронной энергией молекулы и энергиями изолированных двойных связей, включенных в состав молекулы. Эта разность характеризует выигрыш в энергии (стабилизация молекулы) за счет делокализации π -электронов:

$$DE = E - nE_{C=C} \quad (8.90)$$



Для циклобутадиена

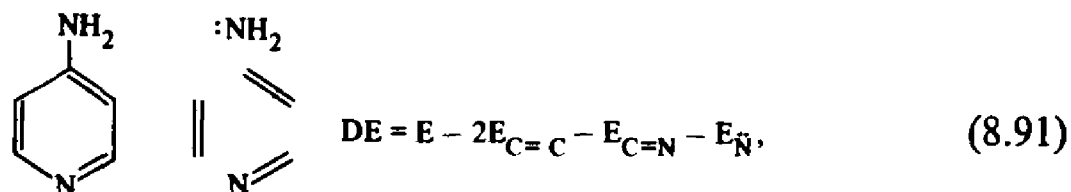


Для бутадиена



Теоретические значения DE могут быть сопоставлены с экспериментальными значениями энергии резонанса. Наиболее общий способ их вычисления состоит в сопоставлении теплот атомизации (т. е. энергии, расходуемой на превращение молекулы в изолированные атомы), полученных из экспериментов по теплотам сгорания по аддитивной схеме из усредненных значений энергий связей.

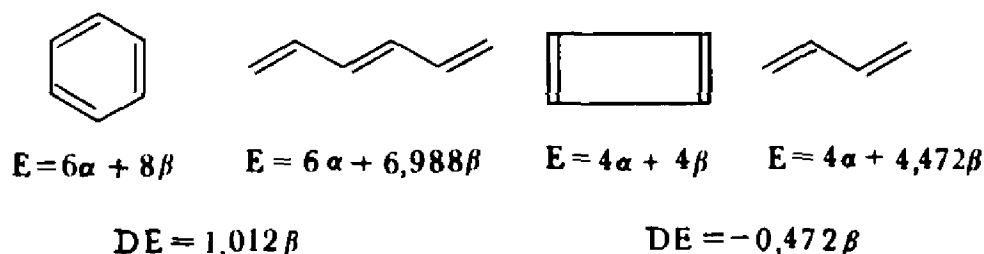
Понятие энергии делокализации может быть применено и к молекулам с гетероатомами. Например, для аминопиридина



Определение энергии делокализации по (8.90) и соотношениям типа (8.91) страдает довольно серьезно недостатком, связанным с тем, что в методе МОХ увеличение размеров π -системы будет всегда приводить к увеличению DE . Между тем экспериментальные данные нередко не соответствуют этому результату. Так, в химии полиаценов хорошо известна закономерность: линейное аннелирование бензольных колец приводит к понижению стабильности по

мере накопления бензольных ядер. Если бензол — соединение с исключительной термодинамической устойчивостью и инертностью к реакциям присоединения, то пентацен высокореакционноспособен. Этот результат нельзя объяснить на основе изменения значений DE. Кроме того, ряд НАУ, для которых метод МОХ предсказывает значительные энергии делокализации, — фульвен, фульвален, пентален — недостаточно стабильны и высокореакционноспособны, так что последние два из них вообще не удается изолировать. Вместе с тем DE для пенталена равна $2,46\beta$ и превышает DE бензола — 2β .

Все эти данные удастся достаточно хорошо уложить в общую схему, основанную на применении энергий делокализации, если изменить определение DE. Вместо сумм изолированных двойных связей в качестве структуры сравнения для сопряженной циклической системы Бреслоу предложил принять равный ей по числу π -электронов и их орбиталей нециклический полиен. Так, для бензола и циклобутадиена структурами сравнения могут служить соответственно гексатриен и бутадиен. При этом DE бензола — положительная величина, свидетельствующая о его стабильности или, в химической терминологии, ароматичности, а DE циклобутадиена отрицательна, т. е. циклобутадиен дестабилизирован по отношению к бутадиену:



8.11.2. Дьюаровская энергия резонанса

Идея Р. Бреслоу получила развитие в работах Дьюара. При расчете ациклических полиенов (см. разд. 8.10) Дьюар установил, что постоянство энергий и длин связей в них не указывает на отсутствие сопряжения через простую связь, а свидетельствует только о сопряжении, приводящем к одинаковым энергетическим изменениям во всех полиенах в расчете на отдельную связь. Расчеты показывают, что ситуация сохраняется в случае введения в молекулу ациклического соединения атомов других элементов (например, O, N, S). В то же время если рассчитать энергию атомизации циклической молекулы, например бензола, по аддитивной схеме

$$-\Delta H_{\text{теор}} = 3E_{\text{C-C}} + 3E_{\text{C-H}} = 56,29 \text{ эВ},$$

то полученное значение будет отличаться от экспериментального ($\Delta H_{\text{эксп}} = 57,16 \text{ эВ}$) на $0,87 \text{ эВ}$, что составляет $\approx 84 \text{ кДж/моль}$.

Согласно Дьюару, энергия резонанса равна разности энергии

атомизации данного сопряженного соединения и энергии соответствующего классического полиена, рассчитанных с помощью метода ППП в параметризации Дьюара. Другими словами, энергия резонанса — это мера стабилизации циклической системы по сравнению с соответствующим соединением с открытой цепью, которая содержит то же число сопряженных атомов углерода. Подчеркнем, что в качестве структуры сравнения не обязательно выбирается полиен с чистыми двойными и ординарными связями, а выбирают тот полиен, у которого минимальная полная энергия. Например, энергию резонанса циклопропенильного катиона XLVII а вычисляют относительно делокализованного аллильного катиона XLVII б, но не локализованной структуры XLVII в:



Соединения, для которых дьюаровская энергия резонанса (ДЭР) положительна, называют *ароматическими*. *Антиароматические* и *неароматические* вещества обладают соответственно отрицательной и нулевой (с точностью 4—8 кДж/моль) энергиями резонанса.

Проверим справедливость ароматического правила Хюккеля ($4n+2$) на основе расчета ДЭР. На рис. 8.14 приведены значения ДЭР для полиметинов C_mH_m (m — четное число), там же имеются данные расчета энергий делокализации по методу МОХ.

Методы МОХ и ППП приводят к качественно отличным выводам. Так, согласно методу Хюккеля, с ростом m разница между ДЭР аннуленов с $m=4n+2$ и $m=4n$ стремится к нулю, а значение

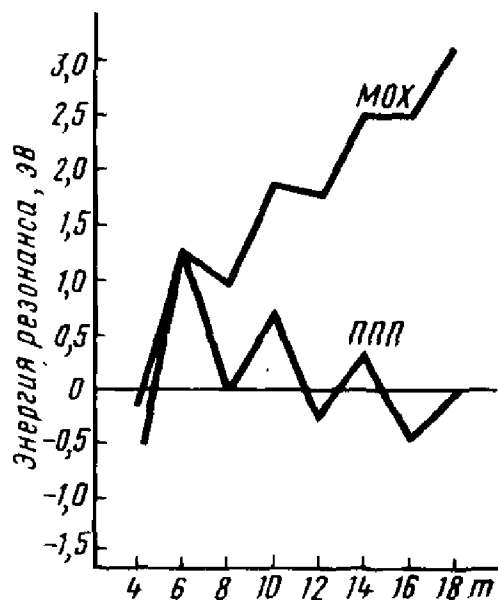
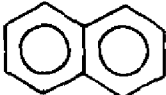
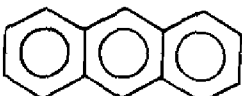
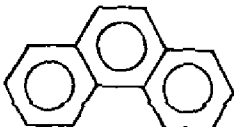
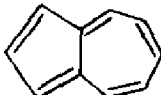
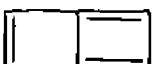
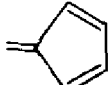
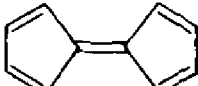


Рис. 8.14. Зависимость дьюаровской и хюккелевской энергий резонанса полиметинов C_mH_m от m

ДЭР все время возрастает. В то же время метод ППП приводит к выводу о том, что с ростом m ДЭР уменьшается, причем для $m=18$ значение ДЭР положительно и [18]-аннулен ароматичен, в то время как для $m=30$ ДЭР отрицательно и [30]-аннулен должен быть антиароматичен, несмотря на то что для него выполняется правило Хюккеля ($n=7$). Правило Хюккеля справедливо только для $n=1-4$. Для больших значений n соединения с $4n+2$ π -электронами не являются ароматическими. В табл. 8.5 приведены ДЭР бензоидных и небензоидных углеводородов, рассчитанные по методам ППП и МОХ.

Метод МОХ правильно передает рост ароматичности при аннелирова-

Таблица 8.5. Энергия резонанса бензоидных (Б) и небензоидных (НБ) углеводородов

Соединение	Формула	Энергия резонанса, эВ	
		МОХ*	ППП
Бензол (Б)		0,869	0,869
Нафталин (Б)		1,599	1,323
Антрацен (Б)		2,308	1,600
Фенантрен (Б)		1,499	1,933
Азулен (НБ)		1,460	0,169
Бутален (НБ)		0,721	-0,270
Фульвен (НБ)		0,639	0,047
Фульвален (НБ)		1,217	0,109

* Резонансный интеграл β в методе МОХ выбирался так, чтобы получить правильную, т. е. совпадающую с вычисленной по методу ППП, энергию резонанса бензола ($\beta = -0,44$ эВ).

нии, и его результаты достаточно правильны для бензоидных углеводородов. В то же время этот метод для небензоидных углеводородов приводит к результатам, даже качественно не согласующимся с данными метода ППП. Хюккелевский расчет приводит к неправильному выводу о том, что ДЭР для бензоидных и небензоидных углеводородов должны быть почти одинаковыми. Данные метода ППП предсказывают для небензоидных углеводородов очень малую энергию резонанса, а в некоторых соединениях (бутален, пентален) вычисленная энергия резонанса отрицательна.

Отметим, что ДЭР — не аддитивная величина при увеличении числа аннелированных бензольных колец. Например, для нафталина ДЭР больше на 50%, но не на 100%, по сравнению с энергией

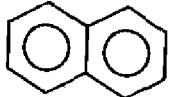
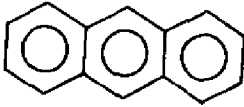
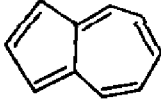
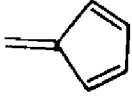
резонанса бензола. Энергия резонанса зависит от характера аннелирования, например антрацен и фенантрен имеют различные энергии резонанса — соответственно 1,600 и 1,933 эВ.

8.11.3. Энергия резонанса для возбужденных состояний

ДЭР можно определять не только для основных, но и для возбужденных, в частности триплетных, состояний. ДЭР низшего триплетного $\pi\pi^*$ -состояния циклического углеводорода вычисляется как разность энергии $\pi\pi^*$ -состояния циклического углеводорода и энергии возбужденного $\pi\pi^*$ -состояния полиена с тем же числом углеродных атомов.

Это определение легко использовать, так как наиболее стабильная конформация полиенов в триплетном состоянии имеет одну внутреннюю $C=C$ -связь, повернутую на 90° , и энергия такого триплета есть просто сумма энергий двух соответствующих свободно-радикальных цепочек, соединенных «чистой» $C(sp^2)-C(sp^2)$ -связью.

Таблица 8.6. ДЭР триплетных состояний сопряженных углеводородов

Соединение		ДЭР, эВ
Бензол (Б)		-0,534
Нафталин (Б)		-0,065
Антрацен (Б)		0,209
Азулен (НБ)		0,169
Фульвен (НБ)		0,169
Циклобутадиен (Б)		0,613
Циклооктатетраен (Б)		0,769
Бутален (Б)		0,600

Вычисления ДЭР для $\pi\pi^*$ -состояний полиметинов показали (Бэйд), что хюккелевское правило ароматичности изменяется в триплетном состоянии. Ароматичными будут аннулены с $4n$ π -электронами, антиароматичными с $4n+2$ π -электронами. В табл. 8.6 приведены ДЭР триплетных состояний сопряженных углеводородов.

В отличие от основного состояния ДЭР для бензоидных углеводородов меньше, чем для небензоидных. Соединения с $4n+2$ π -электронами имеют отрицательную энергию резонанса. Реакционная способность в возбужденных состояниях должна существенно отличаться по сравнению с основным.

8.12. РАСЧЕТ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Целесообразно рассмотреть расчет физических свойств сопряженных соединений только в рамках метода Хюккеля, так как это позволит вам без привлечения мощных ЭВМ понять принципы вычислений. Метод Хюккеля наиболее пригоден для качественных относительных сопоставлений, но в общем случае не может претендовать на точное воспроизведение тех или иных свойств или характеристик молекулы. Вместе с тем этот метод может дать полезную информацию, когда требуется или очень примерная оценка, или необходимо расположить серию соединений в ряд по убыванию или возрастанию той или иной физической величины без ее абсолютного определения.

8.12.1. Потенциалы ионизации и сродство к электрону

Процессы ионизации (см. разд. 3.5.2) электрона и его захвата в рамках π -приближения (т. е. в данном случае предполагают, что эти процессы происходят на МО π -типа) можно представить схемами (рис. 8.15).

Потенциал ионизации, рассчитанный как разность энергии положительного иона и нейтральной молекулы, равен просто энергии высшей занятой МО (ВЗМО) в приближении метода МОХ:

$$E_{\text{ион}}^+ - E = \varepsilon_{\text{ВЗМО}}, \quad (8.92)$$

где $\varepsilon_{\text{ВЗМО}}$ — вертикальный потенциал ионизации, который не учитывает того, что при отрыве электрона от молекулы происходит реорганизация ее ядерной и электронной конфигурации. Это выражается в том, что распределения энергетических уровней в ионе уже не соответствуют схеме, представленной на рис. 8.15.

При этом уравнение (8.92) не выполняется и значение $E_{\text{ион}}^+$ необходимо вычислять отдельно. Рассчитанные таким образом потенциалы ионизации называют *адиабатическими*; они соответствуют экспериментальным величинам, получаемым наиболее ча-

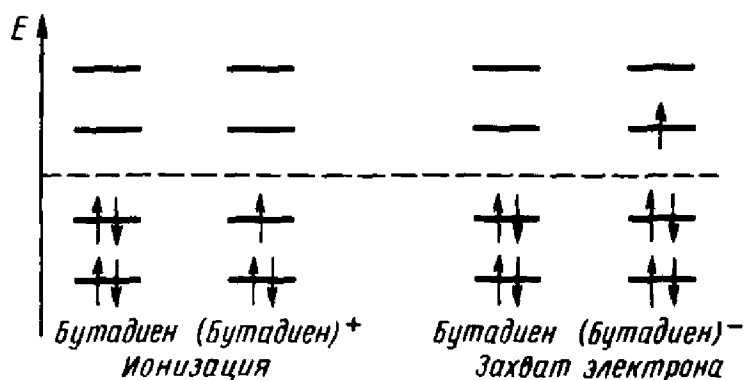


Рис. 8.15. Схема заполнения уровней МО электронами в катионе и анионе бутадиена

сто методом фотоионизации или из фотоэлектронных спектров (см. рис. 4.20).

В методе МОХ процедура оценки адиабатических потенциалов мало уместна, и целесообразно лишь попытаться получить представление об их относительных величинах. Действительно, как видно из рис. 8.16, между значениями потенциалов ионизации углеводородов, найденными экспериментально, и значениями энергии ВЗМО, рассчитанными по методу МОХ, имеется удовлетворительная корреляция. Подобная корреляция может быть получена и для ряда гетероатомных систем, однако в этом случае требуется еще уверенность в том, что отрыв электрона происходит с ВЗМО π -типа, а не орбитали неподеленной электронной пары, которая не входит в π -систему.

Согласно (8.92), метод МОХ предсказывает, что потенциалы ионизации радикалов и анионов нечетных АУ должны быть равны нулю, что не соответствует действительности. Так, для аллильного радикала $I = 8,15$ эВ. Неудовлетворительны также оценки метода для значений энергий сродства к электрону. Как следует из рис. 8.15, сродство к электрону А должно быть равным энергии нижней свободной МО (НСМО) и для АУ величины I и А должны быть равны по величине, обладая разным знаком. В действительности сродство к электрону для большинства сопряженных систем положительно, а абсолютные значения А и I сильно разнятся.

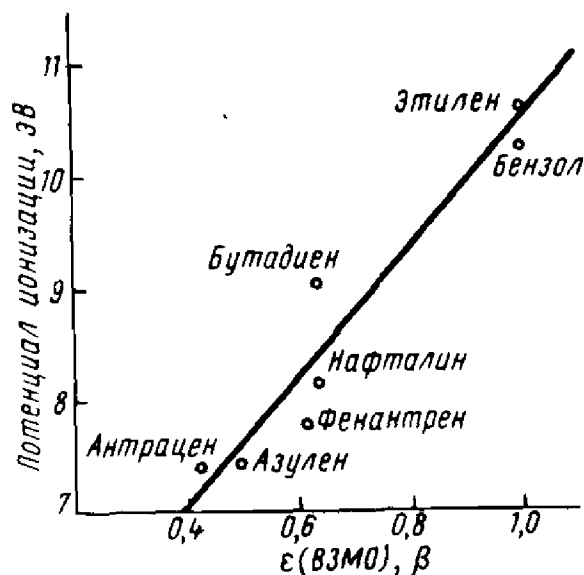


Рис. 8.16. Корреляция потенциала ионизации и энергии высшей занятой (ВЗМО) молекулярной орбитали для ненасыщенных углеводородов

Все же чем ниже НСМО, тем больше сродство к электрону. На рис. 8.17 показаны корреляции экс-

периментальных значений сродства к электрону, полученных главным образом методом электронного захвата и энергий НСМО.

Ввиду подобных приблизительных корреляций можно коррелировать с энергиями ВЗМО способность сопряженных систем к окислительным, а с энергиями НСМО — восстановительным реакциям.

8.12.2. Электронные спектры поглощения

В рамках метода Хюккеля энергия электронного возбуждения, ответственного за появление полос поглощения, сопоставляется с разностью энергий МО, между которыми осуществляется электронный переход:

$$\Delta E = h\nu = E_{m \rightarrow m+n} = \varepsilon_n - \varepsilon_m. \quad (8.93)$$

Рис. 8.18 иллюстрирует схему возможных электронных $\pi - \pi^*$ -переходов в молекуле бутадиена. Показаны электронные конфигурации различных возбужденных состояний, возникающих в результате перехода электрона с одной из занятых в основном состоянии МО на возбужденную орбиталь, так как обычно в электронных спектрах органических соединений достаточно интенсивны лишь одноэлектронные переходы.

В УФ-спектре бутадиена проявляется только один электронный переход с наименьшим значением ΔE . Энергии, требующиеся для возбуждения в другие электронные конфигурации, приведенные на

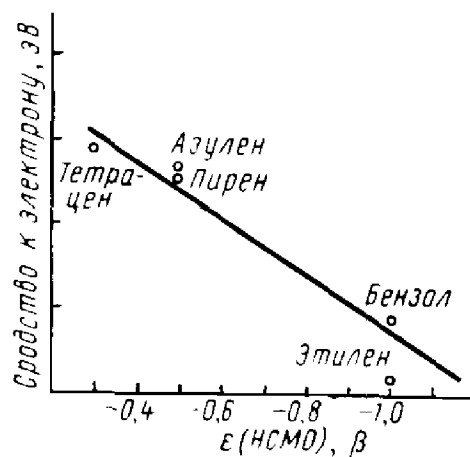


Рис. 8.17. Корреляция сродства к электрону с энергией низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) для ненасыщенных углеводородов

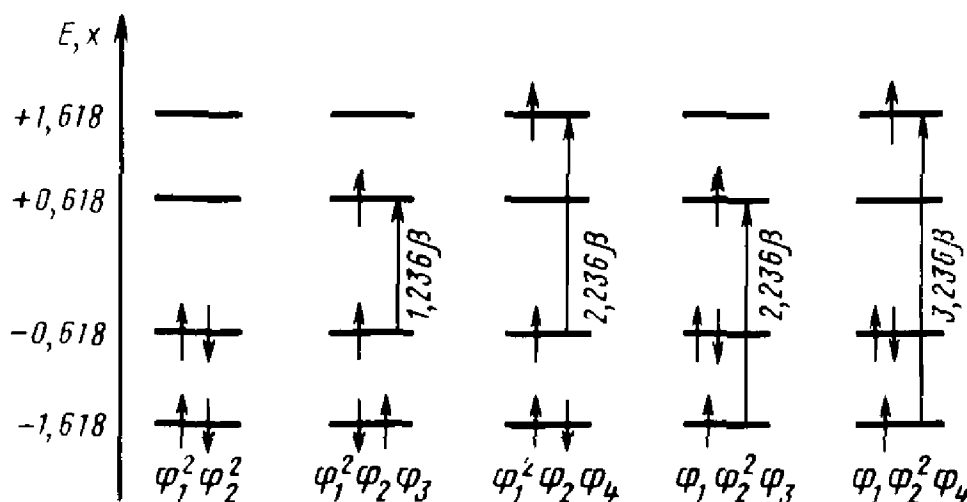


Рис. 8.18. Схема возможных электронных π, π^* -переходов в молекуле бутадиена

рис. 8.18, превышают энергии связей в молекуле, и соответствующее жесткое УФ-облучение ведет к разрушению молекулы.

Неучет электронного отталкивания и невозможность различения в рамках метода МОХ возбужденных состояний с различной мультиплетностью ограничивают возможности метода лишь приближительными корреляциями экспериментальных полос электронных переходов с разностями энергий МО.

В табл. 8.7 разности энергий НСМО и ВЗМО линейных полиенов сопоставлены с экспериментальными длинами волн и соответствующими им энергиями переходов длинноволновых полос поглощения.

Таблица 8.7. Электронные спектры поглощения полиенов $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$

n	λ_{max} , нм	ΔE , эВ	$\varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m$, β
1	162,5	7,63	2,00
2	217,0	5,71	1,24
3	251,0	4,94	0,89
4	304,0	4,08	0,70

Значение резонансного интеграла β , рассчитанное из представленных данных, составляет $-2,62$ эВ. Близкие значения получают из корреляций подобного типа для других соединений, например для бензоидных углеводородов рассчитанное таким способом значение β равно $-2,36$ эВ. Полученные значения называют спектроскопическими; они намного больше термохимического значения β .

8.12.3. Спектры ЭПР и распределение спиновой плотности в сопряженных молекулах

Сигнал электронного парамагнитного резонанса в молекулах возникает при наличии в них одного или нескольких неспаренных электронов, что вызвано зеемановским расщеплением спиновых состояний электрона в магнитном поле, подобном рассмотренному ранее (см. гл. 3) для атомов. При наличии одного неспаренного электрона полный спин равен $1/2$, что соответствует дублетному состоянию, т. е. радикалу. Парамагнетизм радикалов обусловлен почти исключительно спином неспаренного электрона, который всегда находится на высшей занятой МО.

На рис. 8.19 показано происхождение спектра ЭПР на примере радикала, который содержит один атом с магнитным ядром, имеющим спин $I = 1/2$ (например, водород).

При наложении магнитного поля снимается вырождение спиновых состояний и уровни, отвечающие двум значениям m_s , расщепляются. Согласно (3.103),

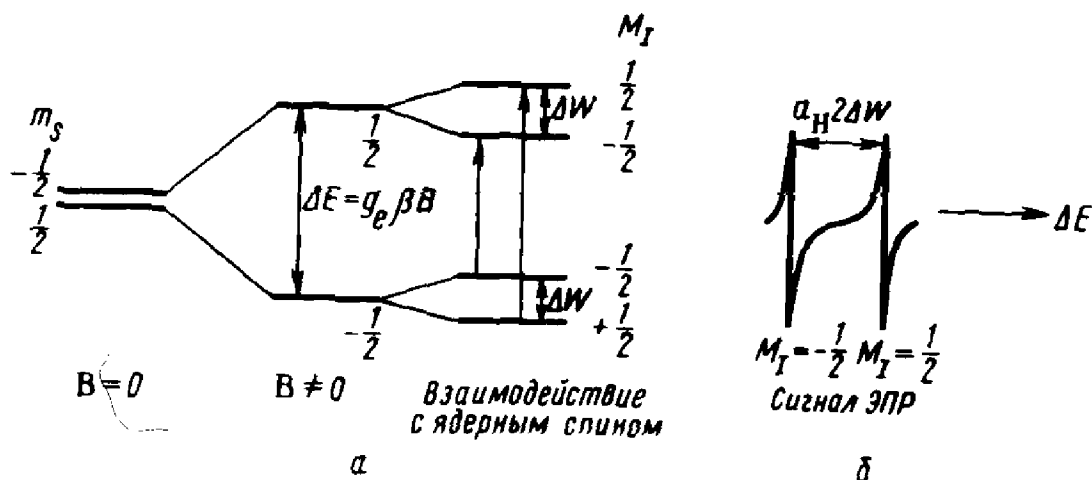


Рис. 8.19. Происхождение спектра ЭПР (а) и сигнал ЭПР (б) (производная от интенсивности поглощения по H) в радикале с одним атомом, имеющим магнитный момент ядра $I = 1/2$

$$\Delta E = h\nu = gM_I B \beta_M. \quad (8.94)$$

Развертывая магнитное поле B при заданной частоте, добиваются условия резонанса (8.94) и связанного с ним поглощения микроволнового излучения. Порядок значений ΔE в спектрах ЭПР, отличающихся высокой чувствительностью, составляет 10^{-3} кДж/моль.

В рассматриваемом случае сигнал ЭПР проявится не в виде одной, а в виде двух линий поглощений, что является результатом взаимодействия электронного спина со спином магнитного ядра (протона). К числу магнитных ядер, встречающихся в молекулах органических соединений, принадлежат H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ($I = 1/2$) и др., тогда как ядра ^{12}C , ^{16}O немагнитны.

В результате взаимодействия с ядерными спинами происходит дополнительное расщепление энергетических уровней, причем более низкоэнергетическими оказываются состояния с противоположными знаками электронного и ядерного спинов. Правила отбора

$$\Delta m_s = \pm 1; \Delta M_I = 0 \quad (8.95)$$

ограничивают число переходов двумя линиями, расстояние между которыми названо константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ), выраженной в единицах напряженности магнитного поля (Гс). Константа СТВ связана со спиновой плотностью прямой пропорциональностью, известной как соотношение Мак-Коннела. Для протона

$$a_H = Q\rho_\pi, \quad (8.96)$$

где Q для связей $C_{sp^2}-H$ принимается обычно равной 23 Гс (однако, согласно теории, константы СТВ и Q имеют отрицательный знак), а ρ_π в методе МОХ соответствует электронной плотности неспаренного электрона на одном углеродном атоме μ в высшей занятой

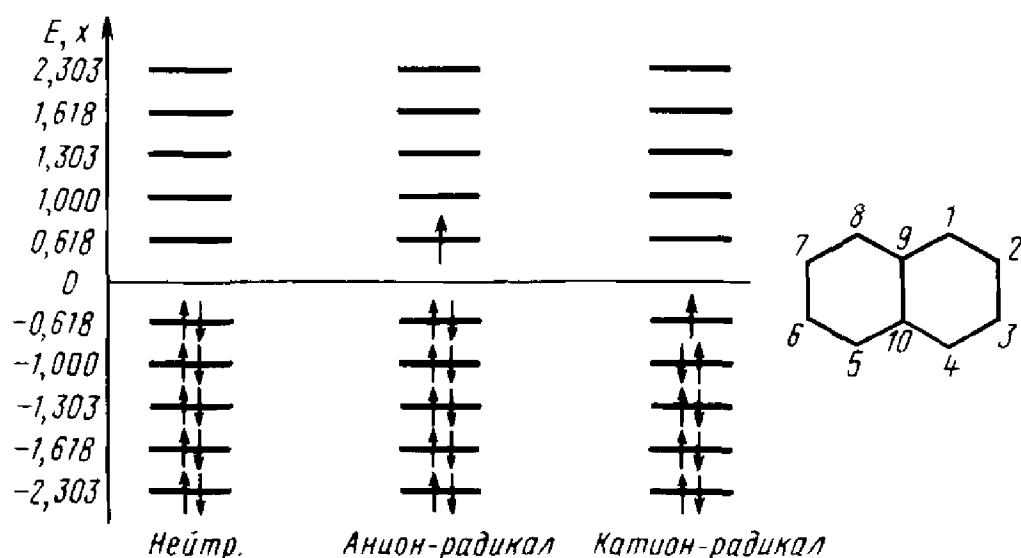


Рис. 8.20. Заселенность электронами МО в нейтральной молекуле, анион- и катион-радикале нафталина

МО, т. е. $c_{\mu k}^2$. Соотношение (8.96) позволяет связать определяемые из эксперимента константы СТВ с теоретически рассчитываемыми значениями спиновой плотности $\rho_{\pi\mu} = c_{\mu k}^2$ — в этом и состоит его исключительная важность.

Рассмотрим расчет констант СТВ для анион-радикала нафталина (АУ), который легко образуется как при электрохимическом восстановлении, так и при восстановлении с помощью щелочных металлов. Рис. 8.20 показывает заселенность МО в анион-радикале, катион-радикале и нейтральной молекуле нафталина.

Уравнения (8.97), (8.98) характеризуют вид ВЗМО и НСМО нейтральной молекулы нафталина:

$$\Psi_3 = 0,425\chi_1 + 0,263\chi_2 - 0,263\chi_3 - 0,425\chi_4 + 0,425\chi_5 + 0,263\chi_6 - 0,263\chi_7 - 0,425\chi_8; \quad (8.97)$$

$$\Psi_6 = 0,425\chi_1 - 0,263\chi_2 - 0,263\chi_3 + 0,425\chi_4 - 0,425\chi_5 + 0,263\chi_6 + 0,263\chi_7 - 0,425\chi_8. \quad (8.98)$$

МО иона в приближении метода МОХ имеют тот же вид, что и для нейтральной молекулы. Так, для расчета спиновых плотностей в анион-радикале можно воспользоваться орбиталью Ψ_6 , откуда

$$\rho_1 = \rho_4 = \rho_5 = \rho_8 = (0,425)^2 = 0,181; \quad \rho_2 = \rho_3 = \rho_6 = \rho_7 = (0,263)^2 = 0,069. \quad (8.99)$$

Следовательно, для двух разных типов протонов в анион-радикале нафталина (при соответствующих углеродных атомах)

$$a_{\text{HI}} = 23 \cdot 0,181 = 4,16 \text{ Гс}; \quad a_{\text{HII}} = 23 \cdot 0,069 = 1,59 \text{ Гс}.$$

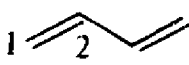
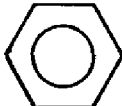
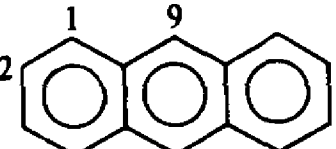
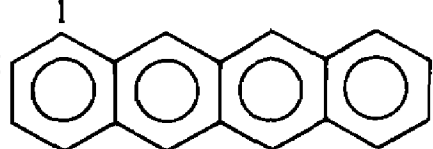
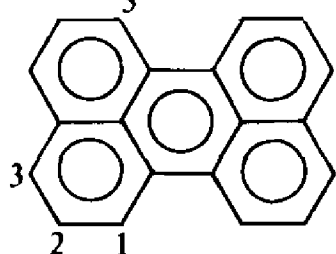
Экспериментальные значения получают из анализа спектра, состоящего из 25 линий. Действительно, четыре эквивалентных протона

типа H_1 дадут пять линий (число линий от n эквивалентных пар равно $n+1$), каждая из которых расщепится с меньшей константой СТВ на пять линий при взаимодействии с четырьмя протонами H_{II} . Анализ спектра дает

$$a_{H_I} = 4,90 \text{ Гс и } a_{H_{II}} = 1,83 \text{ Гс.} \quad (8.100)$$

Так как нафталин относится к альтернантным системам, то, согласно теореме парности, абсолютные значения коэффициентов при АО в парных МО равны между собой [см. (8.97), (8.98)]. Это означает, что плотности неспаренного электрона, равные квадрату коэффициентов при АО ВЗМО и НСМО молекулы, в анион- и катион-радикале одинаковы. Такое предсказание теории хорошо подтверждается экспериментальными данными. Хотя катион-радикал нафталина неизвестен, данные, представленные в табл. 8.8 для других АУ, убедительно иллюстрируют справедливость сделанного вывода.

Таблица 8.8. Экспериментальные и рассчитанные константы СТВ ион-радикалов альтернантных углеродов

Ион-радикал			Экспериментальное значение		c^2_{μ}	a_H по (8.96)
Структура	Название	μ	анион-радикал	катион-радикал		
1 	Бутадиен	1 2	7,62 2,79	—	0,362 0,138	8,37 3,17
2 	Бензол	1	3,75	—	0,167	3,84
3 	Антрацен	1 2 9	2,74 1,51 5,34	3,06 1,38 6,53	0,097 0,048 0,193	2,29 1,14 4,44
4 	Тетрацен	1 2 5	1,55 1,15 4,25	1,69 1,03 5,06	0,056 0,034 0,147	1,29 0,78 3,38
5 	Перилен	1 2 3	3,08 0,46 3,53	3,10 0,46 4,10	0,083 0,013 0,108	1,83 0,30 2,48

Из данных табл. 8.8 следует, что метод МОХ несколько занижает рассчитанные спиновые плотности по сравнению с эксперимен-

тальными, поскольку данный метод в своем простейшем варианте может учесть лишь положительные спиновые плотности, как это вытекает из самого их определения. Эксперимент и строгая теория указывают на существование и отрицательных спиновых плотностей.

Действительно, строгое определение спиновой плотности — это разность плотностей электронов с $m_s = 1/2$ (α -спин) и $m_s = -1/2$ (β -спин); если последняя величина больше, возникают отрицательные спиновые плотности. Так как

$$\sum_{\mu} \rho_{\mu}^{\pi} = 1, \quad (8.101)$$

то появление отрицательных спиновых плотностей должно быть скомпенсировано увеличением положительных.

Мак-Лечлан показал, что более точный расчет, позволяющий получать и отрицательные спиновые плотности в рамках метода МОХ, может быть проведен по формуле

$$\rho_{\mu}^{\pi} = c_{\mu k}^2 + \lambda \sum_{\mu} \pi_{\mu\nu} c_{\mu k}^2. \quad (8.102)$$

Здесь $c_{\mu k}$ — коэффициент при АО μ -го атома в k -й МО неспаренного электрона; $\pi_{\mu\nu}$ — атом-атомные поляризуемости, вычисляемые согласно (8.75); λ — эмпирически подбираемый параметр, принимаемый обычно равным 1.

Отрицательные спиновые плотности возникают преимущественно на тех атомах, для которых простой метод МОХ предсказывает нулевое или очень малое значение спиновой плотности. Фундаментальное значение данных спектроскопии ЭПР для теории состоит в том, что сопоставление этих данных с теоретически ожидаемыми результатами показывает, что представления о МО (по крайней мере МО неспаренного электрона) достоверны и их предполагаемая форма близка к действительности.

8.13. ИНДЕКСЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ π -СОПРЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ

Описание реакционной способности молекул является в принципе более сложной задачей, чем расчет физических свойств. В то же время теоретический прогноз положений равновесия и кинетики реакции представляет, несомненно, самую важную для химии область соприкосновения с квантовой механикой молекул.

8.13.1. Общие ограничения

Согласно термодинамике и теории переходного состояния, константы равновесия K и константы скорости реакции k связаны со свободными энергиями равновесия и активации соотношениями

$$K = e^{-\Delta G^\circ / (RT)}; \quad (8.103)$$

$$k = \frac{k_B T \kappa}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / (RT)}, \quad (8.104)$$

где κ — так называемый трансмиссионный коэффициент, характеризующий вероятность прохождения реакции при достижении переходного состояния и принимаемый обычно равным 1. Свободные энергии равновесия и активации связаны известными соотношениями с энтальпией (теплотой) и энтропией равновесия и активации:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (8.105)$$

Здесь символы равновесия и активационного процесса опущены вследствие общности соотношения (8.105).

Теоретическая оценка изменения энтропии при переходе от реагентов к продуктам равновесия или переходному состоянию, хотя и возможна в принципе, требует точного вычисления таких характеристик, как частоты нормальных колебаний, моменты инерции и др., и является труднодостижимой для достаточно сложной системы. Поэтому возможности квантово-механического расчета ограничиваются вычислениями значений ΔH . По этой же причине задача расчета абсолютных констант скоростей и равновесия по уравнениям (8.103), (8.104) малодоступна.

Однако исключительно важной для химической практики является задача расчета относительных констант равновесия и скорости в определенном заданном ряду соединений сходного строения (реакционной серии). Если можно предсказать, что соединение А реагирует с X быстрее, чем В, а В — быстрее, чем С, или реагент Y будет атаковать преимущественно *пара*-положение замещенного бензола, но не *мета*- или *орто*-, то в этих утверждениях содержится весьма важная информация.

Если бы в изучаемом ряду реакций энтропийные члены ΔS были постоянны, задача свелась бы к расчету энтальпий реакций и активации, которые почти не отличаются от внутренних энергий:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n RT, \quad (8.106)$$

где Δn — изменение числа молекул при образовании переходного состояния из реагентов или в равновесии.

Значения ΔE можно вычислить в рамках того или иного приближения как разность полных энергий реагентов и продуктов для исследования равновесия системы. Для изучения кинетики реакции, очевидно, необходимо вычислить разность полных энергий реагентов и переходного состояния.

Известно лишь очень небольшое число реакционных серий, в которых для каждой реакции значения ΔS были достаточно постоянны. Наоборот, для большинства реакций, протекающих в растворах, значения ΔS , зависящие в основном от сольватации,

варьируют от одной реакции к другой. При этом в растворах выполняется известное так называемое *компенсационное правило*, согласно которому в реакционных сериях наблюдается линейная зависимость между величинами ΔH и ΔS , причем увеличение ΔS влечет за собой увеличение ΔH , и наоборот. Для таких реакционных серий, названных *изокинетическими* и *изоравновесными*, несмотря на осложнения, вызываемые растворителем, свободные энергии (но не энтальпии!) реакции должны коррелировать с рассчитанным рядом значений ΔE .

8.13.2. Приближение изолированной и реагирующей молекулы

В рамках методов Хюккеля и ППП, основанных на σ , π -разделении, построение поверхности потенциальной энергии реакции нереализуемо, так как невозможно без дополнительных приближений описать результаты взаимного движения реагентов и процессы разрыва — образования σ -связей. Поэтому здесь достаточно лишь приблизительное представление о минимально энергетическом пути реакции.

Представим себе некоторую реакцию сопряженной системы, которая для своего осуществления требует перехода из состояния А в состояние В, вызываемого движением по реакционной координате АВ (рис. 8.21). Если реакция идет достаточно медленно, т. е. требует высокой энергии активации (кривая I), ее переходное состояние в общем случае достаточно далеко удалено от исходного состояния А. Переходное состояние Х отличается, таким образом, как от исходных реагентов А, так и от продуктов реакции В. Для расчета энергии

$$\Delta E = E_{X_I} - E_A \quad (8.107)$$

в реакции $A \rightarrow B$ необходимо представить, какое строение имеет Х.

Пусть теперь та же реакция по тому же пути (та же реакционная координата) идет очень быстро с низкой энергией активации (см. рис. 8.21, кривая II). Чем ниже энергия активации, тем ближе переходное состояние X_{II} к исходному А, тем меньше путь, пройденный до переходного состояния по реакционной координате, тем ближе строение X_{II} и А.

Это простое рассуждение, иллюстрированное на рис. 8.21, есть не что иное, как одно из следствий принципа Белла—Эванса—Поляни, известное в теории реакционной способности как *правило Хэммонда*: *электронное строение переходного состояния быстро протекающих реакций близко к строению исходных реагентов*. Исходя из этого можно ожидать, что, располагая данными об электронном распределении (например, электронными плотностями на атомах) в исходной изолированной молекуле А, можно предвидеть свойства переходного состояния.

Подход к анализу реакционной способности, основанный на изучении особенностей электронного распределения в исходном соединении, назван *приближением изолированной молекулы* или *статическим приближением*. Подход, требующий оценки энергии переходного состояния реакции, называют *приближением реагирующей молекулы* или *приближением локализации*. В пределах каждого из этих приближений предложены характеристики электронного распределения и энергии, которые коррелируют с экспериментальными данными о реакционной способности. Эти характеристики называют *индексами реакционной способности* (ИРС).

Наиболее важными типами реакций сопряженных ароматических и гетероциклических соединений являются реакции замещения (электрофильное, нуклеофильное и радикальное) и реакции присоединения. Рассмотрим ИРС, применяемые для описания каждого из этих типов реакций.

8.13.3. Электрофильное замещение

Наиболее распространенная задача теоретического рассмотрения электрофильного замещения — прогнозирование или объяснение направления, по которому предпочтительно протекает замещение, т. е. определение наиболее активного по отношению к электрофилу положения в ароматическом или гетероциклическом ядре.

Приближение изолированной молекулы. Естественно предположить, что реакции электрофильного замещения (нитрование, сульфирование, ионное галогенирование, дейтерирование и пр.) будут идти предпочтительно по месту наибольшей концентрации электронной плотности и соответственно наибольшего отрицательного заряда. Действительно, при приближении электрофильной частицы, например нитроний-катиона, к атому μ атакуемой молекулы π -электроны сопряженной системы смещаются в его сторону, так как данный атом приобретает частичный положительный заряд. Этот результат соответствует увеличению (по абсолютной величине) кулоновского интеграла атома μ ($\Delta\alpha_\mu < 0$). Изменение π -электронной части энергии атакуемой молекулы при таком раннем переходном состоянии, когда электрофил не связан тесно с субстратом и изменения резонансных интегралов, а также связывание между субстратом и электрофилом несущественны, можно представить в виде разложения по степеням $\Delta\alpha_\mu$:

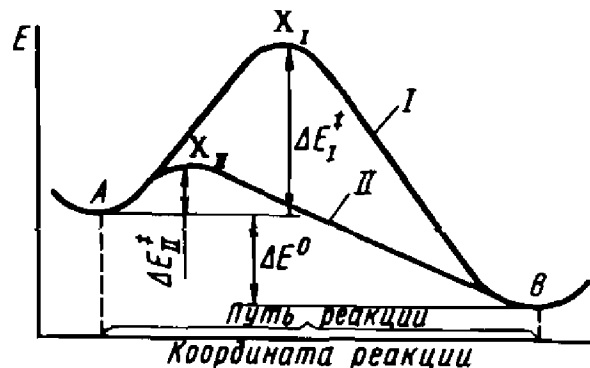


Рис. 8.21. Кривые потенциальной энергии реакции $A \rightarrow B$:

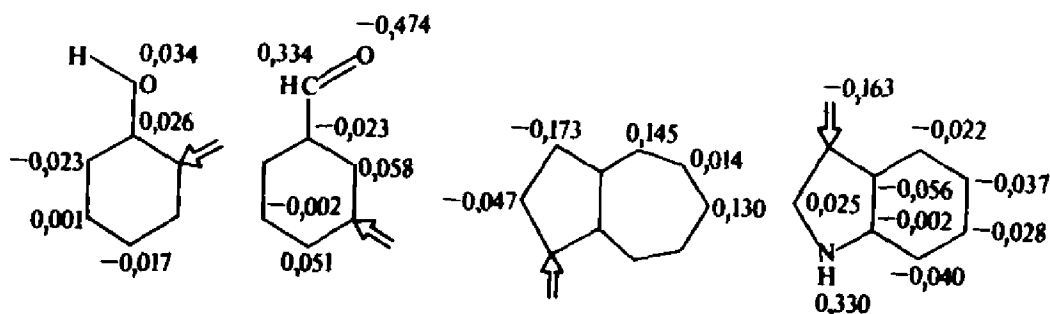
I и II — реакции соответственно с большой и малой энергиями активации; $\Delta E^\ddagger$ — энергия активации; ΔE^0 — разность энергий A и B

$$\Delta E = \frac{\partial E}{\partial \alpha_\mu} \Delta \alpha_\mu + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_\mu^2} (\Delta \alpha_\mu)^2 + \dots \quad (8.108)$$

Учитывая соотношения (8.70) и (8.73), получим:

$$\Delta E = q_\mu \Delta \alpha_\mu + \frac{1}{2} \pi_{\mu\mu} (\Delta \alpha_{\mu\mu})^2 + \dots \quad (8.109)$$

Главным членом в разложении (8.109) является первое слагаемое. Следовательно, чем больше q_μ , тем больше стабилизирована π -система раннего переходного состояния, тем меньше энергия активации. Действительно, в соответствии с хорошо известными экспериментальными данными реакции электрофильного замещения в случае фенола направлены предпочтительно в *орто*- и *пара*-положения ядра, в бензальдегиде — в *мета*-положение, в азулене — в положение 1 пятичленного кольца, в индоле — в положение 3 гетероцикла. Распределение электронных зарядов в перечисленных молекулах показано на молекулярных диаграммах (параметры Стрейтвизера):



Задача 8.9. Используя теорию возмущений, объясните правила ориентации для заместителей первого и второго порядков.

Для каждого отдельного типа реакции (нитрование, галогенирование, дейтерирование) поле, создаваемое атакующей электрофильной частицей, и, следовательно, значения $\Delta \alpha_\mu$ различны. Сравнение значений ΔE для различных типов реакции затруднительно и корреляции ограничиваются обычно рассмотрением активности отдельных молекул и центров внутри молекулы для одного и того же типа реакции.

В случае АУ электронные плотности всех атомов равны единице и первые члены в выражении (8.109) одинаковы для любого атома μ .

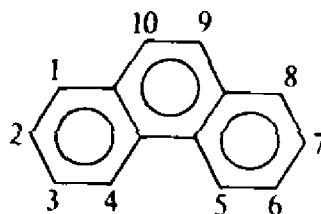
Различия в реакционных способностях определяются теперь слагаемыми, включающими самополяризуемости $\pi_{\mu\mu}$. Поскольку самополяризуемости, выражаемые в единицах $1/\beta$, всегда отрицательны, значения ΔE будут меньше (больше по абсолютной величине) для положения, где $\pi_{\mu\mu}$ — наибольшая (по абсолютной величине).

Таблица 8.9. Относительные скорости реакции нитрования и протодетритирования фенантрена по различным положениям (по отношению к скорости нитрования нафталина и протодетритирования в положение 1), сооставленные с различными ИРС

Атом, μ	Реакционная способность		ИРС		
	нитрование	протодетритирование	$\pi_{\mu\mu}, 1/\beta$	q_{μ} ВЗМО	L_{μ}^+, β
9	1,04	1,67	0,442	0,392	2,299
1	0,77	0,934	9,439	0,216	2,318
3	0,64	0,399	0,409	0,198	2,454
2	0,196	0,174	0,403	0,033	2,498
4	0,168	0,840	0,429	0,108	2,366
Положение 1 нафталина	1,000	1,000	0,443	— *	2,299

* Нельзя сравнивать различные молекулы по этому ИРС.

Как видно из табл. 8.9, самополяризуемость различных положений фенантрена (кроме положения 4) коррелирует со скоростями реакции нитрования:



Полезные ИРС, применимые как к АУ, так и к любым другим типам соединений, были предложены К. Фукуи*. Как известно, химическое поведение атомов определяется в первую очередь электронами во внешней орбитали. Естественно предположить, что и для молекул электронное распределение в ВЗМО и НСМО будет играть решающую роль для их реакционной способности.

В случае рассматриваемых реакций электрофильного замещения связывание с электрофилом затронет прежде всего ВЗМО, так как электроны на этой орбитали наименее прочно удерживаются осто-

*Кенити Фукуи (род. 1918) — японский химик-теоретик. Заложил в 1952 г. основы теории граничных орбиталей, впоследствии распространенной для объяснения реакций многоцентровых активированных комплексов, а также каталитических реакций. Нобелевский лауреат (1981).

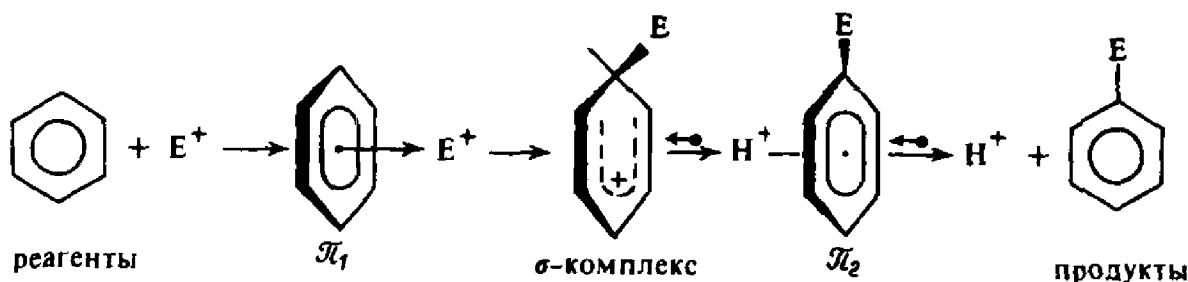
вом и обладают наибольшей поляризуемостью. В приближении МОХ электронные плотности на атомах в ВЗМО приравнивают к квадратам коэффициентов при соответствующих АО. Таким образом, вводится новый индекс реакционной способности — электронная плотность в граничной орбитали:

$$q_{\mu, \text{ВЗМО}} = 2c_{\mu, \text{ВЗМО}}^2. \quad (8.110)$$

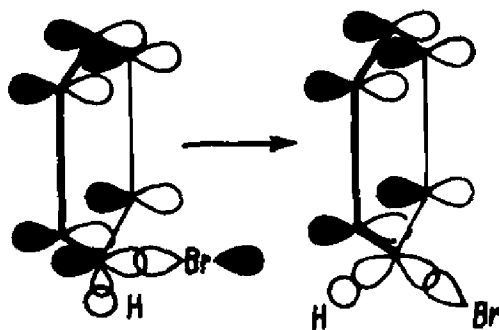
Как видно из табл. 8.9, ИРС (в частности, $\pi_{\mu\mu}$) коррелируют с реакционными способностями отдельных положений фенантрена. Следует иметь в виду, что значения $q_{\mu, \text{ВЗМО}}$ могут быть использованы только для рассмотрения относительных активностей отдельных положений внутри данной молекулы, но не для сравнения реакционной способности разных молекул.

Приближение локализации. В случае позднего переходного состояния (см. рис. 8.21, кривая *l*), достигаемого при значительном смещении по реакционной координате, оно уже достаточно сильно отличается по своей структуре от исходной конфигурации. Требуется определенная модель переходного состояния X_1 , которая позволила бы рассчитать энергию активации по формуле (8.107).

Такая модель была предложена Г. Уэландом. Суть ее понятна из следующей схемы механизма реакции электрофильного замещения:



В общем случае реакция протекает через промежуточное образование метастабильных комплексов π_1 и π_2 и включает образование σ -комплекса, которое требует больших энергетических затрат. Образование σ -комплекса сопровождается перегибридизацией АО субстрата, так как p_z -орбиталь атакуемого атома образует общую σ -орбиталь с вакантной орбиталью реагента. Приведем схему образования σ -комплекса для случая реакции бромирования (атакующий реагент катион брома):



На образующуюся σ -МО $C-Vr$ переходят два электрона из π -системы ароматического соединения, так что пять p_z -АО σ -комплекса, образующие его сопряженную систему, заполнены только четырьмя π -электронами.

Как правило, σ -комплекс неустойчив и имеет энергию, близкую к энергии истинного переходного состояния. Отсюда следует, что хорошим приближением к энергии активации является разность энергий σ -комплекса и исходной молекулы, называемая энергией катионной локализации L_μ^+ . Для бензола

$$L_\mu^+ = E\left(\text{Cyclohexadienyl cation}\right)^+ - E\left(\text{Benzene}\right) = \\ = (4\alpha + 5,464\beta) - (6\alpha + 8\beta) = -(2\alpha + 2,536\beta)$$

Поскольку в структуре σ -комплекса всегда на 2π -электрона меньше, опускают слагаемое 2α , а также знак минус. Энергию катионной локализации бензола принимают равной $2,536\beta$. Очевидно, что для различных положений молекулы, не столь симметричной, как бензол, π -системы σ -комплексов и соответственно энергии катионной локализации для разных положений будут различны. Чем меньше энергия локализации, тем легче протекают для данного положения реакции замещения. В табл. 8.9 энергии катионных локализаций различных положений фенантрена сопоставлены с их реакционной способностью.

Задача 8.10. Бромирование 1,3-бутадиена приводит к примерно равному соотношению 1,2-дибромбутена-3 и 1,4-дибромбутена-2. Объясните этот результат на основе расчета энергий катионной локализации.

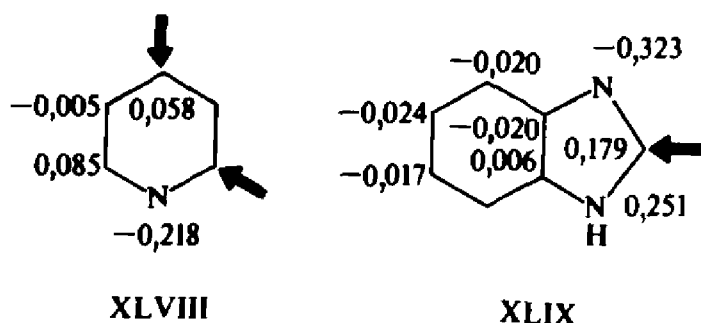
Обоснование модели Уэланда требует доказательства двух положений: во-первых, подтверждения реальности σ -комплекса как возможного интермедиата; во-вторых, доказательства того, что он очень близок по энергии к истинному переходному состоянию. Второе положение не является пока строго доказанным, но первое обосновано четкой идентификацией многих катионных σ -комплексов в спектрах ядерного магнитного резонанса и даже выделением некоторых особо стабильных соединений этого типа.

8.13.4. Нуклеофильное замещение

При нуклеофильном замещении атакующая частица — нуклеофил, несущий отрицательный заряд, — стремится выбрать такое положение в молекуле, электронная плотность которого мини-

мальна. Смещение электронной плотности с нуклеофила на атакуемый атом μ соответствует приращению $\Delta\alpha_\mu > 0$. Это в соответствии с (8.109) означает, что приращение ΔE минимально при наименьших q_μ .

Действительно, распределения зарядов в молекулах пиридина и *N*-замещенного бензимидазола на молекулярных диаграммах XLVIII и XLIX объясняют, почему реакция аминирования амидом натрия (нуклеофильный агент — анион NH_2^-) идет в α - и γ -положения пиридинового ядра и положение 2 имидазольного кольца:



В случае альтернантных углеводородов электронная плотность не может быть использована как ИРС. Значения $\Delta\alpha_\mu^2$ в уравнении (8.109) положительны, и предпочтительным центром реагирования с нуклеофилом будет атом с наибольшей (по абсолютной величине) самополяризуемостью. Таким образом, для АУ следует ожидать, что нуклеофильное замещение будет идти в том же направлении, что и электрофильное. Этот же вывод, согласно теореме парности для АУ, следует и из анализа электронных плотностей на атомах в граничной МО. Однако при нуклеофильном замещении происходит перенос электрона с нуклеофила на низшую свободную МО субстрата (рис. 8.22).

Механизм реакции при этом однотипен с механизмом электрофильного замещения и включает промежуточное образование π - и σ -комплексов, которые заряжены отрицательно.

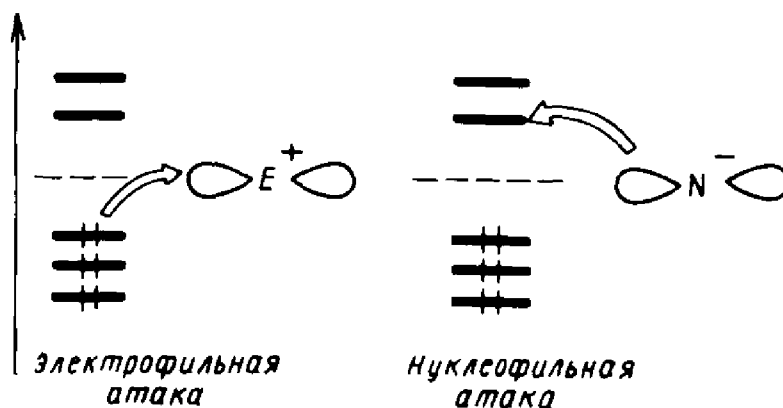
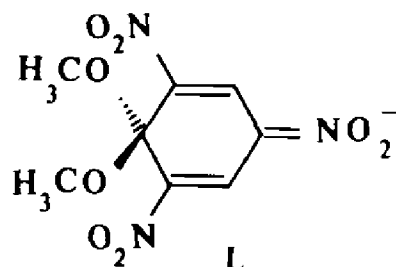
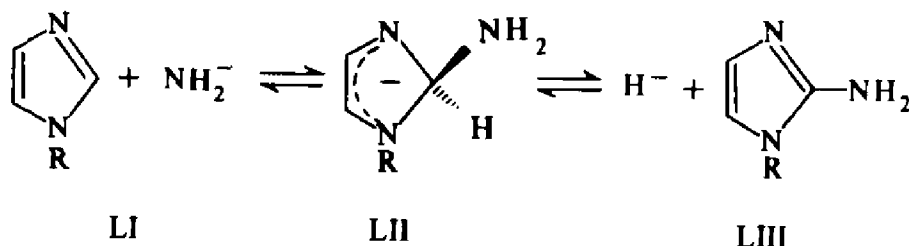


Рис. 8.22. Схематическое представление электрофильного и нуклеофильного замещений в методе МО

Анионные σ -комплексы известны и выделены во многих случаях. Таковы, например, стабильные комплексы Мейзенгеймера, строение которых установлено с помощью рентгеноструктурного анализа, например



Используя модель анионного σ -комплекса для описания структуры переходного состояния, можно определить понятие энергии анионной локализации L_μ^- , которая сопоставима с энергией активации. Например, для гипотетической реакции аминирования *N*-замещенного имидазола

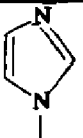
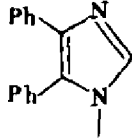
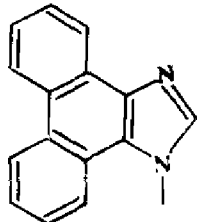
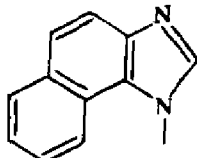
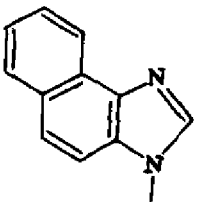
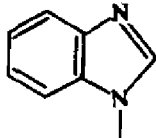
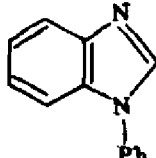
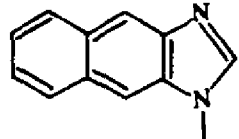


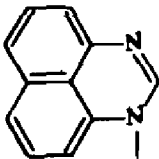
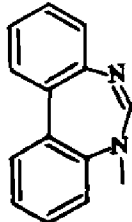
энергию анионной локализации для положения 2 рассчитывают следующим образом:

$$L_2^- = E \left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N:} \\ \text{C} \\ \text{N} \end{array} \right) - E \left(\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \\ \text{C} \\ \text{N} \end{array} \right) = -3,290 \beta$$

В табл. 8.10 приведены данные расчета зарядов и энергий анионной локализации для положения 2 различных производных и аналогов имидазола, сопоставленные с имеющимися данными об их способности к прямому аминированию (действие амида натрия в ксилоле). Можно видеть, что имеется четкая корреляция между теоретическими расчетами и опытом. Только те соединения, которые имеют в положении 2 больший положительный заряд и меньшую (по абсолютной величине) энергию анионной локализации, чем фенантримидазол ($L_\mu^- = -1,976$), способны вступать в изучаемую реакцию. Такая корреляция создает благоприятные возможности для прогнозирования поведения соединений сходного строения в реакции аминирования.

Таблица 8.10. Корреляция нуклеофильного замещения в положении
ных и аналогов имидазола *

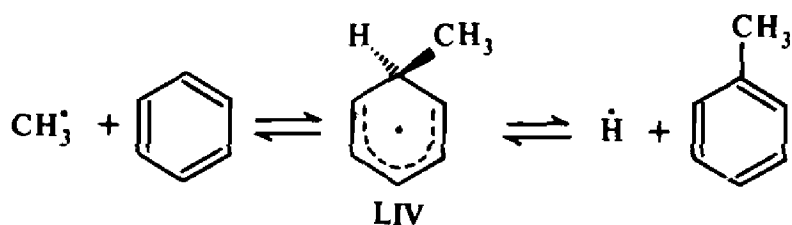
Соединение	q_2	$L_2^-(\beta)$
	0,094	-3,290
	0,107	-2,182
	0,137	-1,976
	0,151	-1,965
	0,152	-1,940
	0,170	-1,931
	0,161	-1,915
	0,186	-1,838

Соединение	q_2	$L_2^-(\beta)$	Способность к аминированию
	0,256	-1,761	+
	0,264	-1,705	Не изучалась

* Расчет по методу MOX проведен с параметрами Стрейтвизера (см. табл. 8.2).

8.13.5. Реакции радикального замещения

Радикалы, генерируемые в растворах, способны атаковать ароматическое или гетероароматическое ядро, замещая водородный атом. Так, например, при термическом разложении перекиси ацетила в инертном растворителе возникающие активные метильные радикалы реагируют с ароматическим углеводородом:



Предполагаемый σ -комплекс LIV может служить аналогом переходного состояния реакции гомолитического замещения, и энергии активации могут быть аппроксимированы значениями энергий радикальной локализации L_μ . Для реакции метильного радикала с бензолом L_μ рассчитывается как

$$L_\mu^\bullet = E\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\right) - E\left(\text{C}_6\text{H}_6\right)$$

В случае радикального замещения удобно использовать другой, более простой и наглядный подход к ИРС. Оценим изменение π -электронной энергии ΔE сопряженной системы, атакуемой радикалом. Поскольку радикал — электронейтральная частица, его при-

ближение к атакуемому в молекуле атому μ слабо отразится на его кулоновском интеграле и более значительными будут эффекты изменения резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}$, где атомы ν являются соседями μ . Эти изменения положительны, так как в результате образования новой связи с радикалом ослабляются ($P_{\mu\nu}$ уменьшаются по абсолютной величине) связи атома μ с атомами ν . Разложим ΔE по степеням β и ограничим разложение только членами первого порядка. С учетом соотношения (8.72) величину ΔE можно представить в виде

$$\Delta E = \sum_{\nu}^{\text{соседн. } \mu} \frac{\partial E}{\partial \beta_{\mu\nu}} \Delta \beta_{\mu\nu} = \sum_{\nu}^{\text{соседн. } \mu} 2P_{\mu\nu} \Delta \beta_{\mu\nu}. \quad (8.111)$$

Суммирование ведется только по атомам ν , связанным с атомом μ химическими связями.

Полагая $\Delta \beta_{\mu\nu}$ одинаковыми для всех связей атома μ , получим

$$\Delta E = 2\Delta\beta \sum_{\nu}^{\text{соседн. } \mu} P_{\mu\nu}. \quad (8.112)$$

Сумма порядков всех связей, примыкающих к данному атому μ , названа *связевым числом этого атома* N_{μ} . Оно характеризует степень насыщенности рассматриваемого атома, которая тем больше, чем больше N_{μ} . Наоборот, способность атома к образованию новых связей тем больше, чем меньше N_{μ} . Для характеристики этой способности вводится ИРС, называемый *индексом свободной валентности*:

$$F_{\mu} = N_{\text{max}} - N_{\mu}, \quad (8.113)$$

где N_{max} — максимально возможное число π -связей (максимально возможное N_{μ}), являющееся постоянной величиной.

С учетом (8.113) выражение (8.112) можно записать в виде

$$\Delta E = \text{const} - 2F_{\mu} \Delta\beta, \quad (8.114)$$

откуда следует, что для однотипных реакций гомолитического замещения приращения ΔE тем меньше, чем меньше энергия активации и чем больше индекс свободной валентности атакуемого атома.

В качестве N_{max} принимают сумму порядков связей центрального атома бирадикала триметиленметана, который образует π -связи с тремя соседями.

Приводим МО триметиленметана:

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \sqrt{3}\chi_4), \quad \varepsilon_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta;$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3), \quad \varepsilon_2 = \alpha;$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - \chi_3), \quad \varepsilon_3 = \alpha; \quad (8.115)$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 - \sqrt{3}\chi_4),$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta.$$

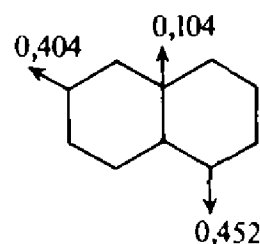
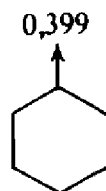
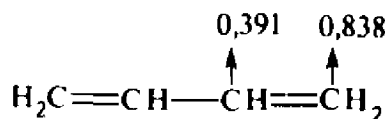
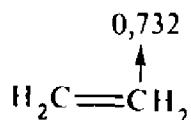
Расчет показывает, что порядок связи центрального атома с любым соседним равен $1/\sqrt{3}$. Таким образом,

$$N_{\max} = 3 \frac{1}{\sqrt{3}} = 1,732 \text{ и}$$

$$F_{\mu} = 1,732 - \sum_{\substack{\text{соседи, } \mu \\ \nu}} P_{\mu\nu}. \quad (8.116)$$

Ожидаемая на основании расчетов по методу МОХ бирадикальная природа триметиленметана подтверждена экспериментальными наблюдениями его спектра ЭПР в стеклющемся растворителе.

Нетрудно рассчитать по (8.116) индексы свободной валентности некоторых АУ:



В соответствии со значениями F_{μ} ненасыщенные углеводороды легко реагируют с радикалами, например легко восстанавливаются атомарным водородом; для ароматических углеводородов эти реакции идут труднее; наиболее активным к радикальному замещению положением нафталина является α -углеродный атом.

Задача 8.11. Обычно полагают, что наибольшее значение $N_{\max} = 1,732$. Однако для бирадикала, теоретически получаемого удалением двух атомов водорода из терминальных метиленовых групп аллена $[\text{HC}=\text{C}=\text{CH}] \cdot \cdot$, можно получить большее значение $N_{\max}$. Рассчитать $N_{\max}$ для бирадикала аллена.

На рис. 8.23 показана корреляция относительных скоростей реакции гомолитического замещения метильным радикалом с индексами свободных валентностей.

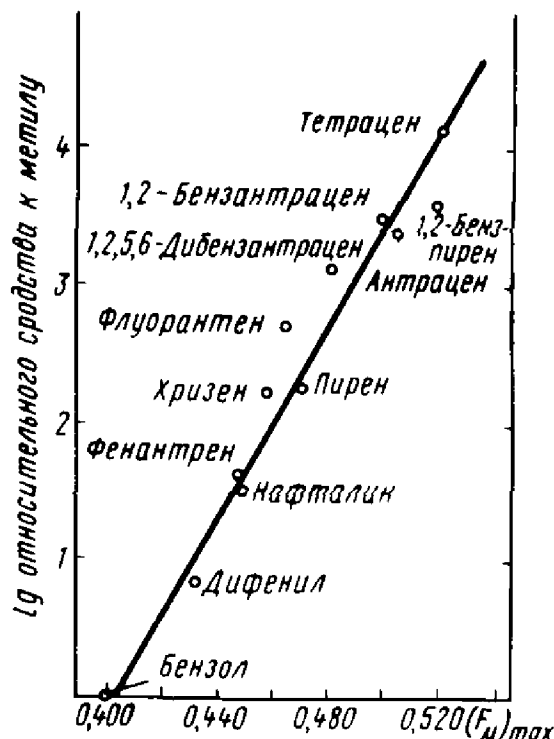
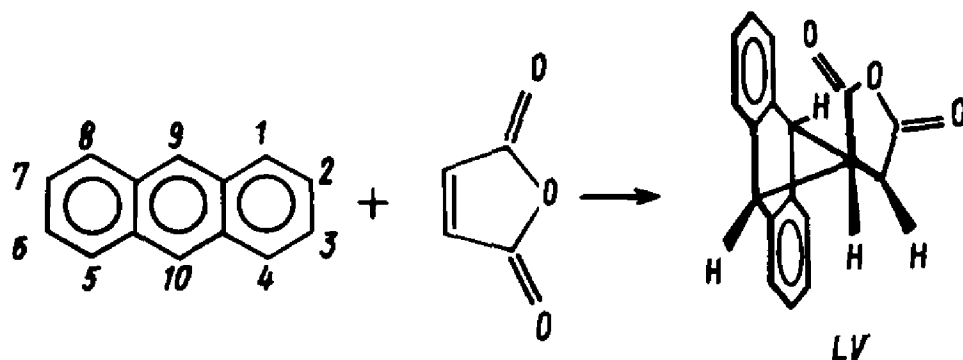


Рис. 8.23. Корреляция относительных скоростей гомолитического замещения метильным радикалом с индексами свободных валентностей $[(F_{\mu})_{\max}$ — максимальный индекс свободной валентности в молекуле]

8.13.6. Реакции присоединения

Реакции присоединения вообще мало характерны для ароматических и гетероароматических систем, но отдельные соединения склонны к образованию аддуктов с диенофилами, присоединению озона, оксида осмия (IV) и др.

Типичный и хорошо экспериментально изученный пример — присоединение малеинового ангидрида к сопряженным углеводородам. Так, антрацен легко взаимодействует с этим диенофилом по схеме



Теоретически реакция может идти и по другим направлениям: присоединения по связям 1—2, 1—4, 2—3.

В приближении локализации, полагая, что степень образования новых связей в переходном состоянии достаточно велика, можно оценить потерю энергии сопряжения (главный вклад в энергию активации) как разность энергий сопряженных систем соответствующих продуктов присоединения и исходной молекулы антрацена. Другой подход может быть основан на приближении изолированной молекулы. В этом случае справедливы рассуждения, рассмотренные в предыдущем разделе, и подходящим ИРС должна служить сумма величин индексов свободной валентности атомов, участвующих в образовании связи с диенофилами. Данные представлены в табл. 8.11.

Таблица 8.11. Корреляция направления присоединения диенофила к антрацену

Направление присоединения	Сопряженная система переходного состояния	$E = E_{\text{ант}} - E_{\text{пер}}$	$\sum F_{\mu}$
9—10		3,31	1,040
1—2		3,22	0,867
1—4		3,68	0,918
2—3		3,80	0,816

Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1972.

Подробное рассмотрение метода ППП и его применения к расчету свойств основных состояний сопряженных молекул.

Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. — М.: Мир, 1977. Гл. 3.

Подробное обсуждение сопряженных систем с качественных позиций теории возмущений. Большое число полезных упражнений.

Костиков Р. Р., Беспалов В. Я. Основы теоретической органической химии. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. Гл. 3.

Основные особенности строения π -электронных систем рассмотрены в рамках методов МОХ и ППП.

Робертс Дж. Расчеты по методу молекулярных орбит. — М.: Мир, 1963.

Ясное описание метода Хюккеля и иллюстрация его на детально разобранных примерах.

Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков. — М.: Мир, 1965.

Хорошее и полное изложение метода Хюккеля и его приложений к различным проблемам органической химии.

ГЛАВА 9

КАЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

В химической теории особенно важным является выработка широких обобщений и создание достаточно простых качественных приемов определения электронного, пространственного строения и реакционной способности молекул. Это объясняется тем, что число известных химических соединений составляет уже несколько миллионов и растет со скоростью около 100 тыс. в год. Следовательно, получить данные точных количественных расчетов для каждого соединения просто не представляется возможным. Кроме того, вместо строгих расчетов важнее получить ответы на вопросы: а) какова относительная устойчивость или реакционная способность в данном ряду соединений; б) какой структурный признак определяет устойчивость (или неустойчивость) данной однотипной группы молекул; в) каким образом отразится то или иное структурное искажение на положении энергетических уровней и форме орбиталей той или иной молекулы; г) реакции какого типа должны быть характерны для данного соединения и при каких условиях их легче реализовать?

Ответы на эти и другие подобные вопросы можно получить, пользуясь теорией валентных связей, основанной на представлениях о локализованных химических связях, или методом молекулярных

9.1. ПРИНЦИПЫ КАЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В своей наиболее простой форме качественная теория молекулярных орбиталей содержит следующие основные допущения и положения: 1) рассматриваются орбитали только валентных электронов атомов, образующих данную молекулу; 2) полная энергия молекулы или иона аппроксимируется суммой орбитальных энергией валентных электронов:

$$E(q) \simeq \sum_i^{\text{зан}} n_i \varepsilon_i(q), \quad (9.1)$$

где n_i — число заполнения электронами i -й МО, n_i может быть равно 0, 1 или 2; ε_i — энергия i -й МО; q — ядерные координаты; 3) формы МО и порядок их расположения по энергии качественно одинаковы для всех молекул общего структурного типа; 4) если при изменении геометрической формы молекулы увеличивается положительное перекрывание (перекрывание участков функций АО с одинаковым знаком) между двумя (или более) АО в составе определенной МО, то энергетический уровень данной МО понижается. Наоборот, если указанные деформации уменьшают положительное перекрывание или увеличивают отрицательное, соответствующая МО дестабилизируется (*правило перекрывания*).

Первые два допущения те же, что и в расширенном методе Хюккеля. Характер приближения (9.1) становится более ясным при сопоставлении с выражением для полной энергии (4.60) в методе ССП МО, в котором учитываются также эффекты кулоновского и обменного электрон-электронного отталкивания ($V_{\text{эз}}$):

$$E_{\text{ССП}}(q) = \sum_i^{\text{зан}} n_i \varepsilon_i(q) - V_{\text{эз}}(q) + V_{\text{яя}}(q), \quad (9.2)$$

где $V_{\text{яя}}$ — энергия электростатического отталкивания ядер или ядерных остовов (в валентном приближении).

При сравнении (9.1) и (9.2) ясно, что первое соотношение может выполняться при условии, что энергия электростатического отталкивания ядер и энергия межэлектронного взаимодействия взаимно скомпенсированы. В действительности было найдено, что эта компенсация не является полной, но сумма указанных взаимодействий весьма точно равна $1/3 E$. Таким образом, должно выполняться аналогичное (9.1) соотношение

$$E(q) \simeq \frac{3}{2} \sum_i^{\text{зан}} n_i \varepsilon_i(q). \quad (9.3)$$

Справедливость соотношения (9.3) в области устойчивых геометрических конфигураций большого числа разнообразных молекул проверялась прямыми незмпирическими расчетами, которые доказали выполнимость соотношения (9.3) с точностью не хуже чем 11%. Такая точность, конечно, вполне удовлетворяет требованиям качественной теории.

Наличие в уравнениях (9.1), (9.3) двух переменных — орбитальных энергий $\varepsilon_i(q)$ и чисел заполнения n_i — позволяет применить качественную теорию молекулярных орбиталей для решения двух различных типов задач: 1) для установления зависимости орбитальных и полных энергий системы от вида геометрических конфигураций образующих ее атомов и выявления геометрии устойчивой структуры; 2) для нахождения при заданном геометрическом строении q или симметрии молекулы оптимальной электронной конфигурации, т. е. числа электронов n_i , при которых система устойчива или обладает необходимыми физическими параметрами (потенциал ионизации, сродство к электрону, магнитные характеристики и пр.).

Примером успешного решения задач первого типа служит схема Уолша (см. разд. 10.1), тогда как результатами анализа задач второго типа являются многочисленные правила электронного счета, предсказывающие устойчивые соединения разных классов.

Практическое применение качественной теории МО требует построения МО молекулы из орбиталей атомов или орбиталей ее отдельных фрагментов, что принято называть фрагментным (или реконструкционным) анализом (Р. Хоффман). Разделив молекулу на фрагменты таким образом, чтобы по возможности сохранить в каждом общие элементы симметрии, определяют их валентные орбитали и соответствующие энергетические уровни. Если молекула разделена на несколько фрагментов, можно составить ее МО, последовательно оценив все парные взаимодействия орбиталей фрагментов, а затем суммируя их тем же способом. В общем виде схема двухорбитальных взаимодействий уже рассматривалась при анализе электронного строения молекулы водорода (см. разд. 4.5.1) и двухатомных молекул (см. разд. 4.6 и 4.7).

9.2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ ОРБИТАЛЕЙ

Наиболее простой случай представляет молекулярная система А—В, разделяемая на фрагменты А и В, взаимодействие между которыми сводится к взаимодействию только двух орбиталей φ_a с энергией ε_a , принадлежащей фрагменту А, и φ_b с энергией ε_b , принадлежащей фрагменту В. Чтобы рассчитать энергии ε_a и ε_b орбиталей φ_a и φ_b полной системы А—В, необходимо, как было показано выше (см. разд. 4.3.2), решить секулярное уравнение

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_a - \varepsilon'_i & H_{ab} - \varepsilon'_i S_{ab} \\ H_{ba} - \varepsilon_i S_{ba} & \varepsilon_b - \varepsilon'_i \end{vmatrix} = 0, \quad (9.4)$$

где $H_{aa} = \varepsilon_a$, $H_{bb} = \varepsilon_b$ (выберем фрагменты А и В так, чтобы $\varepsilon_a \leq \varepsilon_b$); $H_{ab} = H_{ba}$ — матричный элемент оператора $H_{\text{эфф}}$, определяющего взаимодействие между орбиталями фрагментов; S_{ab} — интеграл перекрывания орбиталей φ_a и φ_b на заданном расстоянии сближения фрагментов А и В. Точный вид оператора $H_{\text{эфф}}$ зависит от выбираемого приближения, например при использовании выражения (7.51), применяемого в расширенном методе Хюккеля:

$$H_{ab} = \int \varphi_a H_{\text{эфф}} \varphi_b d\tau = 0,5 (\varepsilon_a + \varepsilon_b) S_{ab} = k S_{ab}. \quad (9.5)$$

Раскрыв определитель (9.4), получим уравнение

$$(\varepsilon_a - \varepsilon'_i) (\varepsilon_b - \varepsilon'_i) - (H_{ab} - \varepsilon'_i S_{ab})^2 = 0, \quad (9.6)$$

решение которого относительно ε'_i приводит к следующим соотношениям:

$$\varepsilon'_a = \varepsilon_a + \frac{(H_{ab} - \varepsilon_a S_{ab})^2}{(\varepsilon_a - \varepsilon_b)}; \quad (9.7)$$

$$\varepsilon'_b = \varepsilon_b + \frac{(H_{ab} - \varepsilon_b S_{ab})^2}{(\varepsilon_b - \varepsilon_a)}. \quad (9.8)$$

Соответствующая диаграмма орбитальных взаимодействий показана на рис. 9.1.

Задача 9.1. Получите выражения (9.7), (9.8) из (9.6).

Так как $\varepsilon_a < \varepsilon_b$, то из (9.7) и (9.8) ясно, что понижение энергетического уровня орбитали φ'_a относительно φ_a меньше, чем повышение уровня орбитали φ'_b относительно φ_b , т. е. $\Delta\varepsilon_a < \Delta\varepsilon_b$ по абсолютной величине, где $\Delta\varepsilon_a = \varepsilon'_a - \varepsilon_a$ и $\Delta\varepsilon_b = \varepsilon'_b - \varepsilon_b$.

Следовательно, если обе орбитали фрагментов φ_a и φ_b заняты парами электронов, которые переходят на МО системы А—В, то суммарный эффект взаимодействия есть дестабилизация, получившая название *эффекта четырехэлектронной дестабилизации*, — это не что иное, как обменное отталкивание заполненных электронных оболочек. Возможность описания его соотношениями (9.7), (9.8) возникает благодаря учету интеграла перекрывания S_{ab} между взаимодействующими орбиталями.

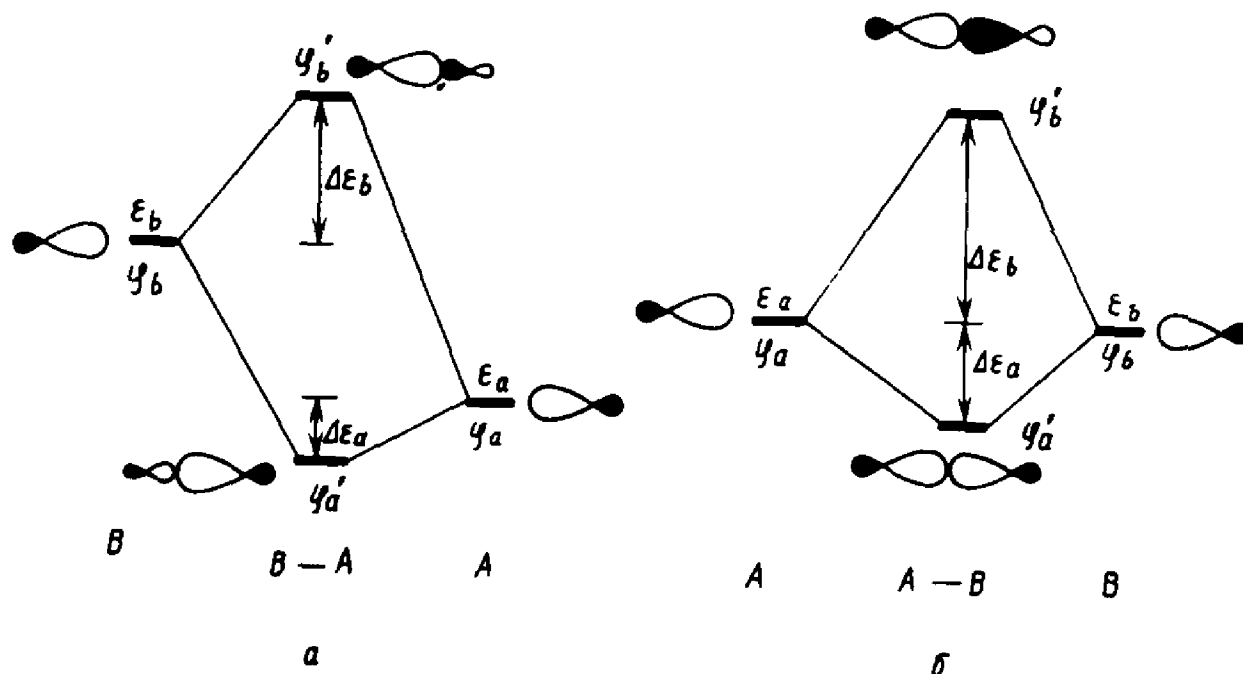


Рис. 9.1. Образование МО системы А—В (φ'_a , φ'_b) из орбиталей фрагментов А и В (φ_a и φ_b):

в правой части рисунка показано взаимодействие вырожденных орбиталей

Если же только одна из взаимодействующих орбиталей φ_a или φ_b заполнена электронами или если каждая из них содержит только по одному электрону, оба электрона окажутся в молекуле А—В на нижней орбитали φ'_a . Этот эффект взаимодействия есть стабилизация системы, его называют *двухэлектронной стабилизацией*.

Величина орбитального взаимодействия тем больше, чем больше интеграл перекрывания [см. (9.5)] и чем ближе друг к другу энергетические уровни ε_a и ε_b взаимодействующих орбиталей фрагментов. Наиболее сильное взаимодействие соответствует случаю вырожденных ($\varepsilon_a = \varepsilon_b = \varepsilon_0$) орбиталей φ_a и φ_b (рис. 9.1, б). Раскрытие детерминанта (9.4) приводит в этом случае к квадратному уравнению

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_i)^2 - (H_{ab} - \varepsilon_i)^2 = 0. \quad (9.9)$$

Решение уравнения (9.9), очевидно, идентично задаче расчета МО молекулы водорода (см. разд. 4.5.1). Энергии стабилизации нижней орбитали φ_a и дестабилизации орбитали φ_b можно представить в форме

$$\Delta\varepsilon_a = \varepsilon'_a - \varepsilon_a = \frac{H_{ab} - \varepsilon_0 S_{ab}}{1 + S_{ab}}; \quad (9.10)$$

$$\Delta\varepsilon_b = \varepsilon'_b - \varepsilon_b = \frac{-H_{ab} + \varepsilon_0 S_{ab}}{1 - S_{ab}}. \quad (9.11)$$

МО молекулы А—В φ'_a и φ'_b являются линейными комбинациями орбиталей фрагментов А и В:

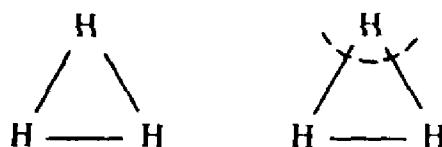
$$\varphi'_a = N(\varphi_a + \lambda\varphi_b); \quad (9.12)$$

$$\varphi'_b = N(\varphi_b + \mu\varphi_a). \quad (9.13)$$

Здесь N — нормировочный множитель; λ и μ — безразмерные коэффициенты, характеризующие степень «примешивания» орбитали φ_b к φ_a и наоборот. Подобно тому, как в связывающие МО двухатомных гетероядерных молекул наибольший вклад вносят АО более электроотрицательного атома (т. е. АО с более низким энергетическим уровнем), а в антисвязывающие — АО менее электроотрицательного атома, в выражении (9.12) для невырожденного случая ($\varepsilon_a < \varepsilon_b$) орбиталь φ'_a локализована главным образом на фрагменте А, а орбиталь φ'_b — на фрагменте В, т. е. коэффициенты λ и μ меньше 1. Это важное обстоятельство отражено в графической форме на рис. 9.1.

Задача 9.2. Получите общие выражения для МО молекулы А—В, представляющие линейные комбинации орбиталей фрагментов с энергетическими уровнями (9.7), (9.8).

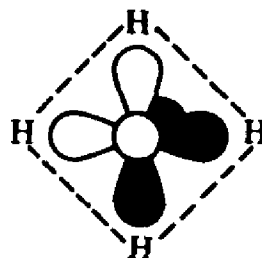
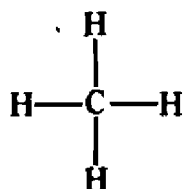
Так как взаимодействия орбиталей попарно аддитивны, то рассмотренная схема орбитальных взаимодействий легко распространяется на случай взаимодействия трех (и более) орбиталей, принадлежащих различным фрагментам. Предположим, нас интересуют энергетические уровни и вид МО треугольной молекулы H_3 с симметрией C_{2v} . Чтобы применить схему двухорбитальных взаимодействий, будем искать МО H_3 , исходя из орбиталей фрагментов: молекулы H_2 и атома Н, т. е. осуществив фрагментацию:



Вначале построим орбитали Н—Н в соответствии со схемой двухорбитальных взаимодействий (см. рис. 9.1, б), а затем рассмотрим взаимодействие полученных орбиталей φ_{1a} и φ_{2a} с орбиталью

атома водорода ϕ_b (рис. 9.2). Только орбиталь ϕ_{1a} имеет отличный от нуля интеграл перекрывания с орбиталью ϕ_b . Взаимодействие этих двух орбиталей ведет к формированию орбиталей $1a_1$ и $2a_1$ молекулы H_3 . Орбиталь ϕ_{2a} фрагмента H_2 переходит в молекулу H_3 без изменения (орбиталь b_2 молекулы H_3).

Аналогичный подход с успехом применяется и в более сложных случаях. Так, например, чтобы построить орбитали плоского метана (см. разд. 10.1.3), удобно разложить молекулу на два фрагмента: центральный атом углерода и периметрическую группу H_4 , т. е.



Орбитали последней получают по схеме двухорбитальных взаимодействий, исходя из орбиталей двух групп H_2 , в которых атомы водорода удалены друг от друга на соответствующее расстояние.

Задача 9.3. Пользуясь последовательно схемой двухорбитальных взаимодействий, построить МО квадратной молекулы H_4 .

9.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕСКОЛЬКИХ ОРБИТАЛЕЙ ФРАГМЕНТОВ

Для молекулярных систем с симметрией, более низкой, чем в рассмотренных выше случаях, схему орбитальных взаимодействий не удастся свести к двухорбитальным взаимодействиям фрагментов и придется использовать более общие выражения.

При взаимодействии m орбиталей, принадлежащих фрагменту А, с n орбиталями фрагмента В в системе А—В образуются $(m+n)$ новых орбиталей. Для нахождения значений энергий орбиталей и волновых функций системы А—В нужно решать секулярное уравнение $(m+n)$ -го порядка и соответствующую ему систему линейных уравнений для нахождения коэффициентов

$$\sum_k c_{ik} (H_{kl} - \epsilon_i S_{kl}) = 0, \quad l=1, 2, \dots \quad (9.14)$$

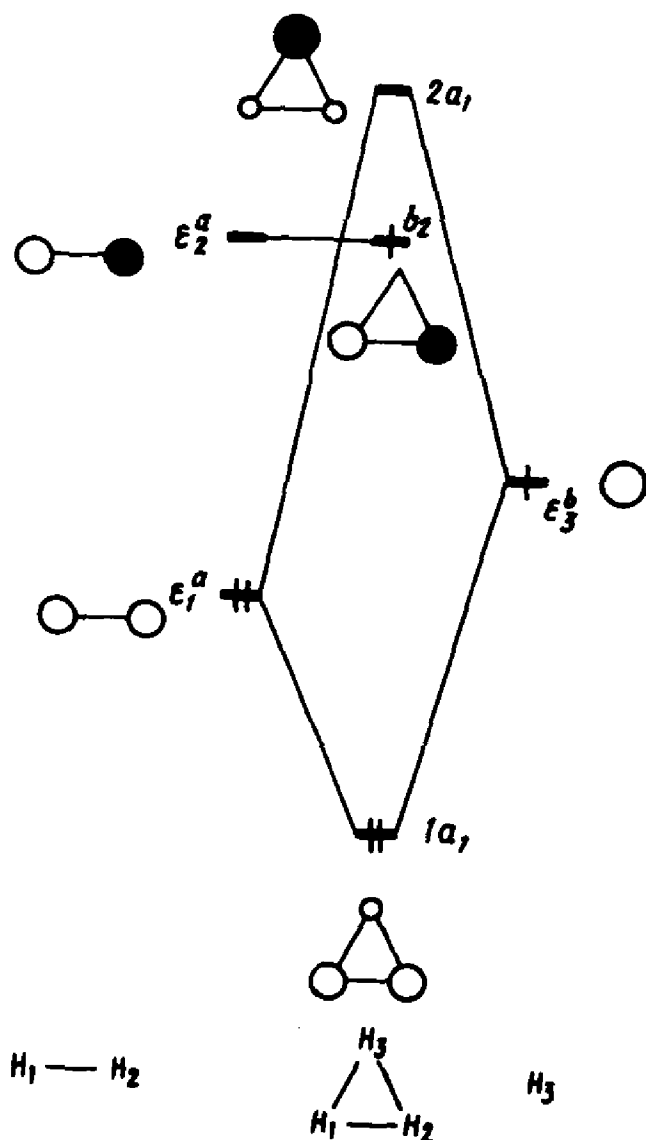


Рис. 9.2. Формирование МО системы H_3 [симметрия C_{2v} из орбиталей молекулы водорода ($\varphi_1^a = \chi_1 + \chi_2$ и $\varphi_2^a = \chi_1 - \chi_2$) с энергиями ϵ_1^a и ϵ_2^a и из атомной водородной орбитали φ_3^b с энергией ϵ_3^b]

$$c_{ij} = \frac{(H_{ij} - \epsilon_i^a S_{ij})}{\epsilon_i^a - \epsilon_j^b} = \frac{(K - \epsilon_i^a) S_{ij}}{\epsilon_i^a - \epsilon_j^b}. \quad (9.16)$$

Из (9.16) следует, что орбиталь φ_j^b будет вносить в φ_i тем больший вклад, чем меньше разность энергетических уровней $\epsilon_i^a - \epsilon_j^b$ и чем больше интеграл перекрывания $S_{ij} = \langle \varphi_i^a | \varphi_j^b \rangle$ между орбиталью φ_i^a фрагмента А и орбиталью φ_j^b фрагмента В.

Энергия ϵ_i орбитали φ_i находится с точностью до членов второго порядка теории возмущений по формуле

$$\epsilon_i = \epsilon_i^a + \sum_{K \in B}^{\text{вырожд}} (K - \epsilon_i^a) S_{ik} + \sum_{j \in B} \frac{(K - \epsilon_i^a)^2 S_{ij}^2}{\epsilon_i^a - \epsilon_j^b}. \quad (9.17)$$

При этом в качестве базиса орбиталей выступают m орбиталей фрагмента А и n орбиталей фрагмента В. Можно, однако, и избежать необходимости решать уравнения (9.14), прибегнув для нахождения значений уровней энергии ϵ_i и коэффициентов c_{ik} для МО композитной системы А—В к выводам теории возмущений (см. разд. 1.5).

Полагая, что при формировании молекулы А—В из фрагментов геометрия последних сохраняется неизменной, можно представить орбитали φ_i молекулы А—В в виде

$$\varphi_i = \varphi_i^a + \sum_{j \in B} c_{ij} \varphi_j^b, \quad (9.15)$$

т. е. орбиталь φ_i^a , принадлежащая фрагменту А, переходит в орбиталь φ_i системы А—В путем примешивания орбиталей фрагмента В.

Коэффициенты c_{ij} вычисляются с точностью до членов первого порядка по формуле (9.16), в котором член K определен соотношением (9.5):

В этом выражении второе слагаемое — член первого порядка теории возмущений — является не равным нулю только при наличии вырожденных по энергии орбиталей в фрагментах А, В. Обычно в этом случае рассматривают вначале взаимодействие между вырожденными орбиталями, образуя их невырожденные комбинации, а затем переходят к расчетам взаимодействий всех невырожденных орбиталей.

Проиллюстрируем эту схему случаем взаимодействия двух орбиталей фрагмента А с одной орбиталью фрагмента В — так называемое *трехорбитальное взаимодействие*. В качестве фрагмента А возьмем молекулу водорода H_2 , а в качестве фрагмента В — атом водорода Н и рассмотрим формирование орбиталей молекулы H_3 в треугольной C_{2v} -форме. Орбитали H_3 находят по формулам (9.15) и (9.16):

$$\begin{aligned}\varphi_1(1a_1) &= \varphi_1^a + \frac{(K - \varepsilon_1^a) S_{13}}{\varepsilon_1^a - \varepsilon_3^b} \varphi_3^b; \\ \varphi_2(b_2) &= \varphi_2^a + \frac{(K - \varepsilon_2^a) S_{23}}{\varepsilon_2^a - \varepsilon_3^b} \varphi_3^b; \\ \varphi_3(2a_1) &= \varphi_3^b + \frac{(K - \varepsilon_3^b) S_{31}}{\varepsilon_3^b - \varepsilon_1^a} \varphi_1^a + \frac{(K - \varepsilon_3^b) S_{32}}{\varepsilon_3^b - \varepsilon_2^a} \varphi_2^a.\end{aligned}\tag{9.18}$$

Не рассчитывая числовые значения коэффициентов c_{ij} , определим их знаки. Учитывая, что величины $(K - \varepsilon)$ имеют отрицательные значения, интеграл $S_{13} = S_{31}$ имеет положительное значение, а $S_{32} = S_{23} = 0$ (см. рис. 9.2). Тогда МО молекулы H_3 в C_{2v} -форме можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}\varphi_1(1a_1) &= \varphi_1^a + \varphi_3^b, \\ \varphi_2(b_2) &= \varphi_2^a, \\ \varphi_3(2a_1) &= \varphi_3^b - \varphi_1^a.\end{aligned}\tag{9.19}$$

Уравнения (9.19) можно переписать в базисе атомных орбиталей χ (см. рис. 9.2), учитывая опять только знаки коэффициентов при АО:

$$\begin{aligned}\varphi_1(1a_1) &= \chi_1 + \chi_2 + \chi_3, \\ \varphi_2(b_2) &= \chi_1 - \chi_3, \\ \varphi_3(2a_1) &= \chi_1 - \chi_3 + \chi_2.\end{aligned}\tag{9.20}$$

Форма орбиталей (9.20) типична для случая взаимодействия любых трех орбиталей. Орбиталь φ_1 является сильно связывающей, орбиталь φ_2 обычно классифицируется как несвязывающая, а орбиталь φ_3 — антисвязывающая. Такое трехорбитальное взаимодействие обуславливает устойчивость трехцентровых четырехэлектронных связей в гипервалентных соединениях (см. разд. 9.4.5).

Задача 9.4. Построить МО пентагонального иона H_5^- (симметрия D_{5h}). Устойчив ли данный ион по отношению к фрагментации $\text{H}_5^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_3^-$?

9.4. ПОСТРОЕНИЕ ОРБИТАЛЕЙ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Пользуясь приемами качественной теории МО, можно получить достаточно точное представление о строении орбиталей весьма сложных молекул. При этом особенно удобно строить МО сложных молекул, выделяя те фрагменты, взаимодействие орбиталей которых определяет устойчивость (или неустойчивость) системы в целом.

9.4.1. Орбитали связей и групп

Анализ волновых функций и электронных распределений широкого круга органических и неорганических соединений показывает, что как для насыщенных, так и для ненасыщенных и сопряженных органических соединений, а также и для координационных соединений металлов делокализованные МО могут быть построены из небольшого числа локализованных и переносимых (трансферабельных) от одной системы к другой орбиталей отдельных связей и групп. Для углеводородных систем такими группами являются CH , CH_2 , CH_3 . Например, орбитали группы CH_3 в соединениях CH_3^+ , CH_4 , CH_3^- , хотя и повышают свои энергетические уровни в указанной последовательности, почти не изменяют свою форму. Эти орбитали почти в неизменном виде (рис. 9.3) входят в МО всех молекул, содержащих группы CH_3 (C_2H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3^+ , CH_3OH и т. д.).

Для молекул с гетероатомами хорошими свойствами трансферабельности обладают орбитали групп, изoeлектронных CH , CH_2 , CH_3 . Даже в молекулах и ионах с многоцентровыми связями (бородороды и их производные, кластеры переходных металлов и π -комплексы) оказывается возможным выделить групповые орбитали

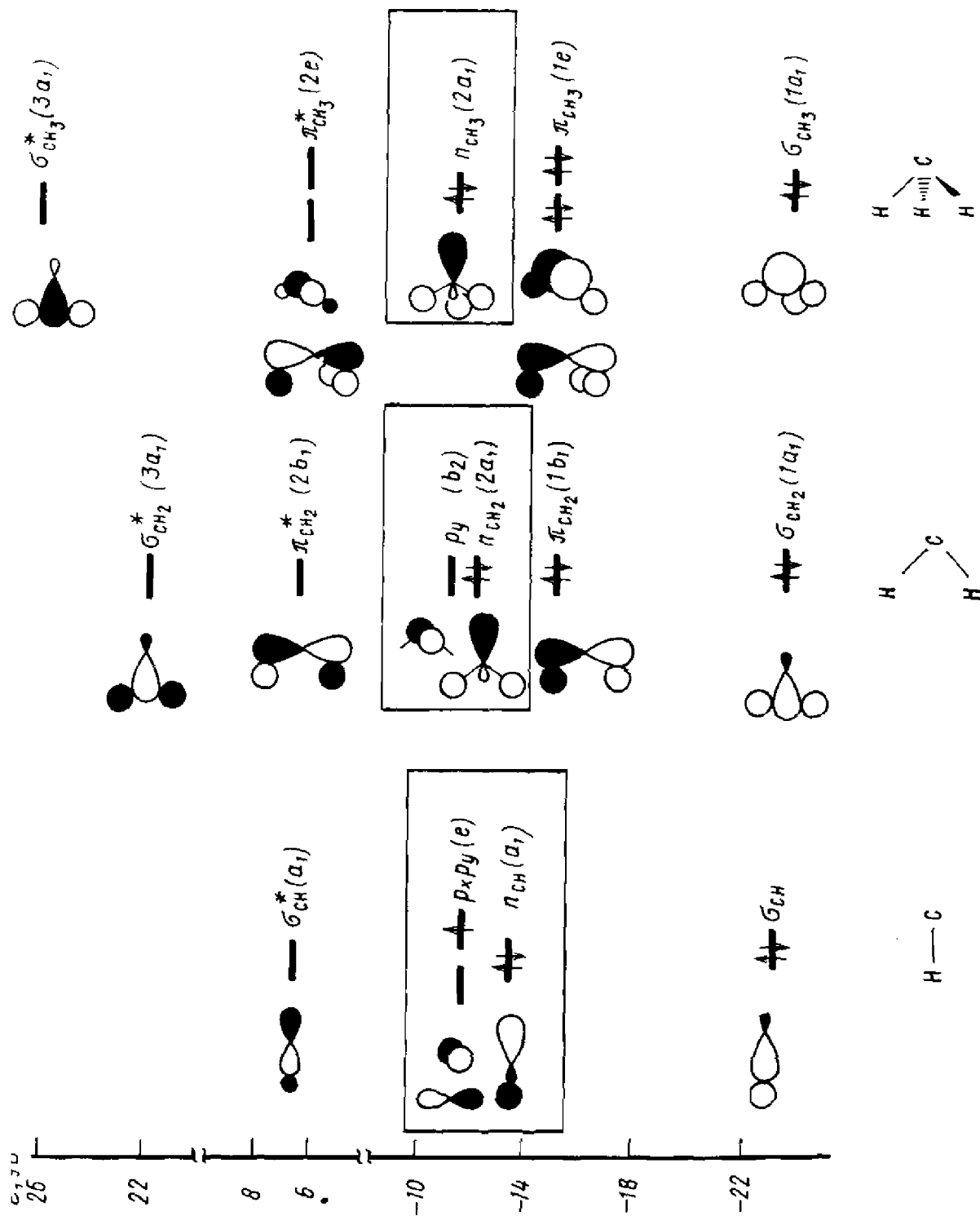


Рис. 9.3. Орбитали углеводородных фрагментов CH_2 и CH_3 :

граничные орбитали, наиболее важные для межмолекулярных взаимодействий, показаны внутри прямоугольников; энергетические уровни получены из расчетов по РМХ

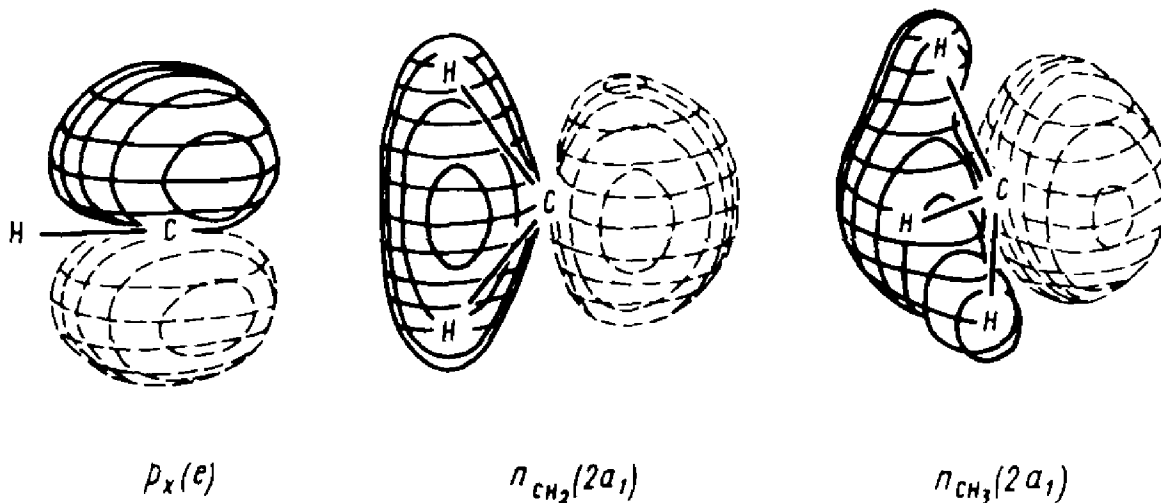


Рис. 9.4. Трехмерное представление граничных МО групп CH , CH_2 и CH_3 , полученных из неэмпирических расчетов

нескольких основных фрагментов — строительные блоки делокализованных МО огромного и разнообразного круга соединений.

На рис. 9.3 представлены орбитали углеводородных фрагментов CH_n ($n=1, 2, 3$), построенные в форме линейных комбинаций атомных орбиталей углерода ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) и водорода ($1s$). На рис. 9.4 показаны в трехмерном представлении эти же валентные орбитали групп CH , CH_2 и CH_3 , полученные из неэмпирических расчетов. Все орбитали можно разделить на два типа. К первому из них принадлежат σ -орбитали ($\sigma_{CH}, \sigma_{CH_2}, \sigma_{CH_3}$), форма которых обеспечивает аккумуляцию электронной плотности в области связей CH . При образовании молекулы из групп CH эти орбитали слабо взаимодействуют друг с другом, так как перекрывание между ними незначительно [см. (9.7), (9.8)]. Такие орбитали относят к связевым. В отличие от σ -орбиталей значительная часть электронной плотности в орбиталях π - и n -типов распределена вне области внутригрупповых связей. На рис. 9.3 эти орбитали заключены в прямоугольник. Взаимодействие таких орбиталей определяет возникновение новых связей, стабилизацию или дестабилизацию структуры, составляемой из нескольких групп. Условия максимального перекрывания граничных π - и n -орбиталей групп, зависящие от относительного расположения групп, диктуют результирующую геометрию системы.

Форму и порядок энергетических уровней орбиталей n, π -типа фрагментов CH_n и изoeлектронных им легко вывести, рассматривая взаимодействие гибридных атомных орбиталей, которые не участвуют в образовании внутригрупповых связей $C-H$ (рис. 9.5). Из четырех sp^3 -гибридизованных орбиталей атома углерода в группе CH_3 три расходуются на образование связей $C-H$, а остающаяся

одна sp^3 -орбиталь n -типа может быть использована на образование новых связей. В группе CH_2 форма граничных орбиталей определяется взаимодействием двух sp^3 -орбиталей. Их связывающая комбинация (9.12) с коэффициентом $\lambda = +1$ дает орбиталь $n_{\text{CH}_2}(2a_1)$, а антисвязывающая — b_2 -орбиталь π -типа. Порядок энергетических уровней и форма граничных орбиталей группы CH , определяемая взаимодействием трех sp^3 -орбиталей, вытекают из соотношений (9.17)—(9.20). Легко видеть полное сходство орбиталей, произведенных указанным простым способом, с орбиталями, полученными на основании прямых молекулярно-орбитальных расчетов (рис. 9.4).

Задача 9.5. Гибридные орбитали ϕ_a , ϕ_b ортогональны по отношению друг к другу (см. разд. 10.2.2). Объясните, почему, несмотря на то, что $S_{ab} = 0$, гибридные орбитали, центрированные на одном атоме, взаимодействуют, что приводит к расщеплению их уровней, как показано на рис. 9.5.

9.4.2. Молекулярные орбитали этилена и иона метония

Рассмотрим на двух примерах, как можно использовать групповые орбитали для качественного представления МО, определяющих характер связывания в сложных молекулах.

Рис. 9.6 дает представление о способе образования валентных МО этилена из орбиталей двух групп CH_2 (см. рис. 9.3). В более общем смысле рассматривая лишь энергетическую последовательность орбиталей, а не конкретные значения энергетических уровней, по рис. 9.6 можно судить об орбитальном строении молекул класса A_2H_4 , так как форма и порядок энергетических уровней орбиталей AH_2 для всех элементов 2-го и 3-го периодов постоянны.

Как видно из рис. 9.6, только подходящие по свойствам симметрии групповые орбитали комбинируют друг с другом. Природа стабилизации плоской структуры C_2H_4 связана с взаимодействием только граничных орбиталей $1b_1$ и $2a_1$ (n - и p -типа), ведущим к образованию связевых σ_{CC} - и π_{CC} -орбиталей этилена. Благодаря значительному перекрыванию взаимодействие $n(2a_1)$ - и $p(1b_1)$ -орбиталей приводит к большому расщеплению их уровней, стабилизации связывающей комбинации n -орбиталей ($2a_g$) и образованию связывающей комбинации МО, при этом заполнены электронами только связывающие комбинации n - и π -орбиталей. Взаимодействие низших орбиталей $1a_1$ и $1b_2$ приводит к дестабилизации системы,

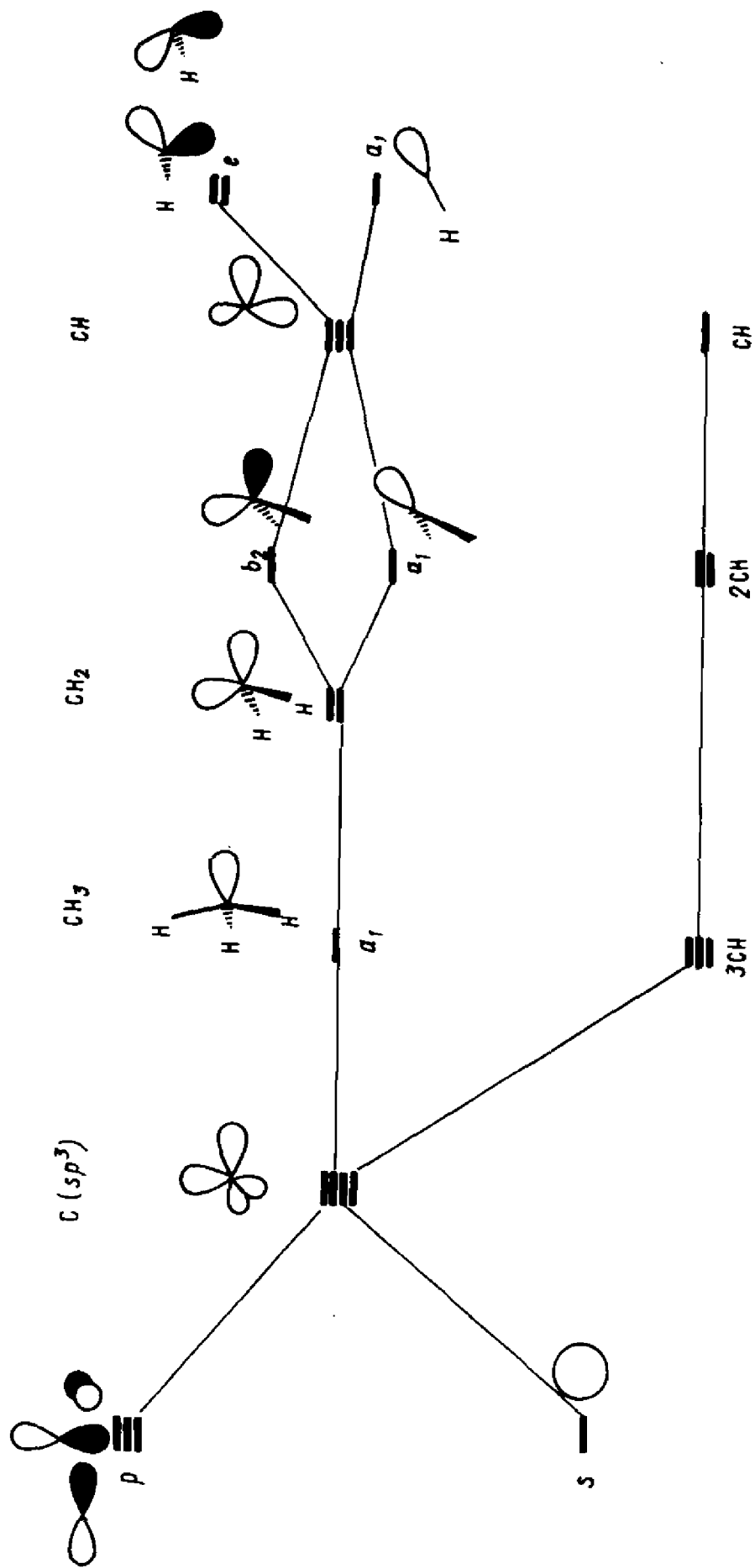


Рис. 9.5. Энергетические уровни и форма граничных орбиталей CH_n ($n = 1 \div 3$) групп, образованных из орбиталей центрального атома углерода

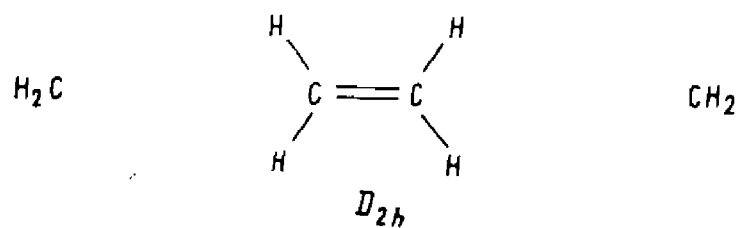
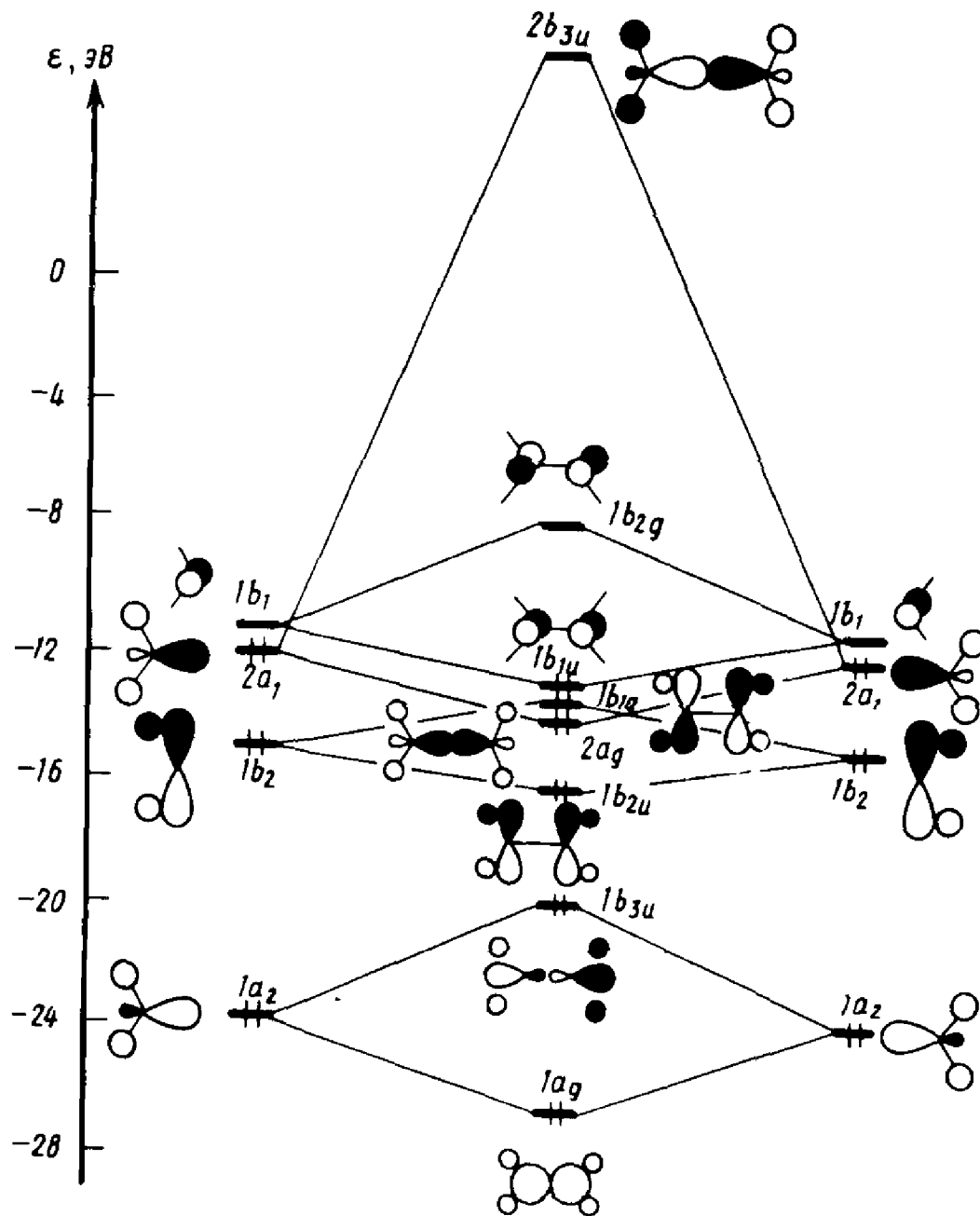


рис. 9.6. Формирование МО молекул A_2H_4 (симметрия D_{2h}) из орбиталей AH_2 -групп.
Представленное электронное заполнение МО соответствует молекуле этилена (расчет PMX)

так как электронами заполнены как связывающие, так и антисвязывающие комбинации этих орбиталей. Таким образом, понижение полной энергии системы ($\sum \epsilon_i$) относительно двух изолированных фрагментов CH_2 обеспечивается только понижением энергии двух орбиталей: $1b_{1u}$ (π -типа) и $2a_g$ (n -типа). Именно заполнение π -МО $1b_{1u}$, обеспечивающее заполнение всех связывающих МО, обуславливает устойчивость (энергетический минимум относительно угла вращения вокруг связи $\text{C}=\text{C}$) плоской D_{2h} -формы молекулы этилена в основном электронном состоянии.

Анализ орбитальных взаимодействий становится особенно важным при установлении причин устойчивости так называемых неклассических органических соединений. К последним относят соединения, структуры которых нельзя описать при помощи стандартных представлений валентности. Простейшим примером может служить ион метония — протонированный метан CH_5^+ , зафиксированный впервые В. Л. Тальрозе (1952). В газовой фазе этот катион, в котором атом углерода окружен пятью (!) атомами водорода, весьма устойчив: для отрыва протона необходимо затратить 558 кДж/моль, а для отрыва молекулы водорода 184 кДж/моль.

Причина устойчивости CH_5^+ становится понятной, если рассмотреть его орбитальное строение, исходя из орбиталей фрагментов CH_3^+ и H_2 , т. е. представить как комплекс $1a$, в котором молекула водорода выступает в качестве донорной, а катион CH_3^+ — в качестве акцепторной компоненты:

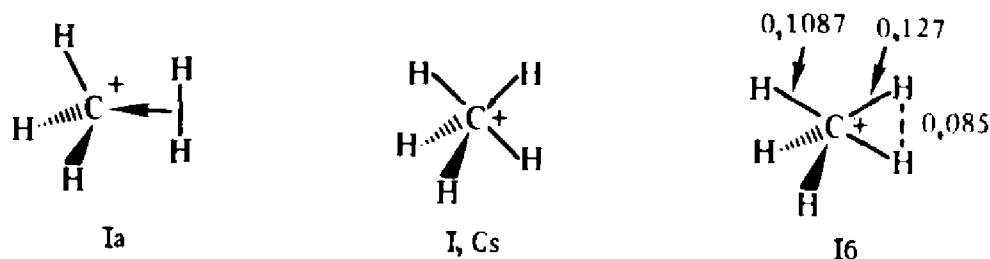


Диаграмма орбитальных уровней CH_5^+ (рис. 9.7), построенная комбинацией орбиталей группы CH_3 (см. рис. 9.3) и H_2 , показывает, что восемь электронов CH_5^+ в S_7 -структуре могут быть размещены на четырех связывающих МО системы, три из которых (типа a) стабилизируются при взаимодействии орбиталей фрагментов, причем основным стабилизирующим фактором служит двухэлектронное взаимодействие σ -МО H_2 с вакантной $2a_1$ МО CH_3^+ .

Показанный на рис. 9.7 порядок энергетических уровней объясняет устойчивость S_7 -формы / катиона метония, которая, как пока-

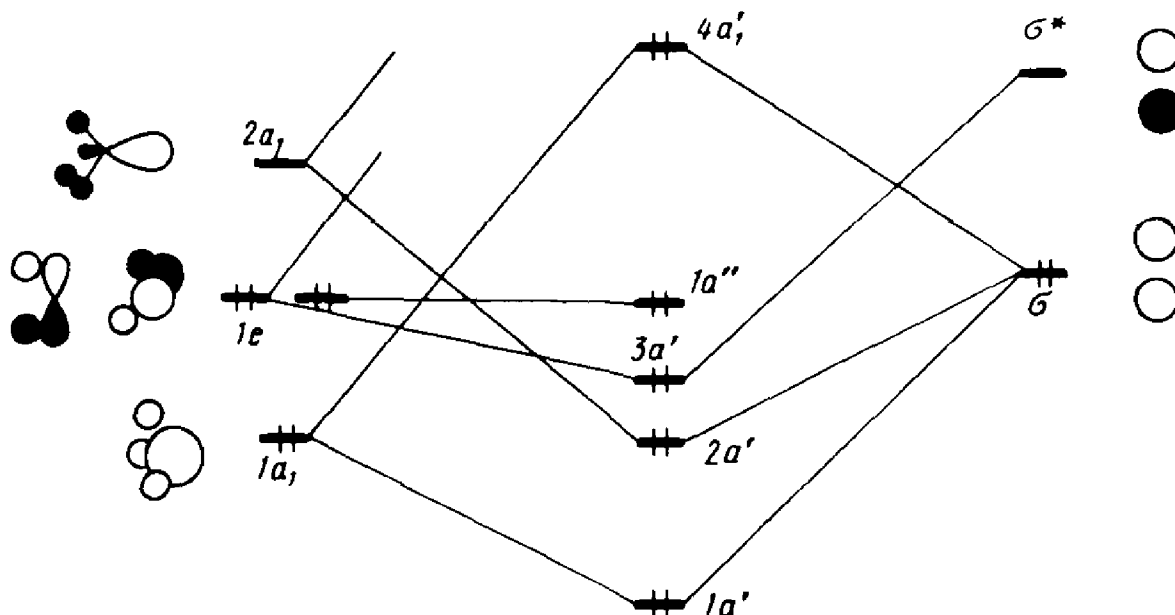


Рис. 9.7. Формирование МО катиона метония CH_5^+ в C_s -симметрии из орбиталей фрагментов CH_3^+ и H_2

зано строгими расчетами, предпочтительна по сравнению со структурами более высокой симметрии C_{4v} , D_{3h} , C_{2v} . Донирование электронной плотности с фрагмента H_2 на CH_3^+ ($\sigma \rightarrow 2a_1$ взаимодействие) приводит к разрыхлению связи Н—Н (это расстояние в молекуле водорода равно 0,073 нм). В то же время длины локализованных связей С—Н исходного фрагмента при CH_3^+ почти не меняются при образовании CH_5^+ , так как орбитали этих связей не участвуют в связывании с H_2 . Приведенные на структурной диаграмме 1б расстояния (нм) получены на высоком уровне приближения метода ССП МО (базис орбиталей 6-31G*, см. разд. 4.3.5).

9.4.3. Орбитали циклических систем

Циклы являются важными строительными блоками многих органических, металлоорганических и неорганических структур, поэтому знание формы и относительного порядка энергетических уровней их орбиталей весьма важно для конструирования орбитальной картины структуры в целом. При качественном рассмотрении необходимо знать прежде всего последовательность энергетических уровней и форму (узловые свойства) орбиталей. Для системы однотипных базисных орбиталей, принадлежащих каждому отдельному центру циклической системы, можно с этой целью воспользоваться простым методом Хюккеля (разд. 7.5.2), математический аппарат которого справедлив, очевидно, не только для π -сопряженных систем (базисные орбитали p_z -типа), но и для любых других систем орбиталей.

Энергетические уровни для циклической системы N -орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ в приближении Хюккеля, выраженные через значения кулоновского $\alpha (H_{aa})$ и резонансного $\beta (H_{ab})$ интегралов, каждый из которых имеет отрицательную величину, определяются соотношением (см. гл. 8)

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{N}, j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.21)$$

Вид образующихся МО циклической системы, записанных в форме линейной комбинации базисных орбиталей, дается уравнением

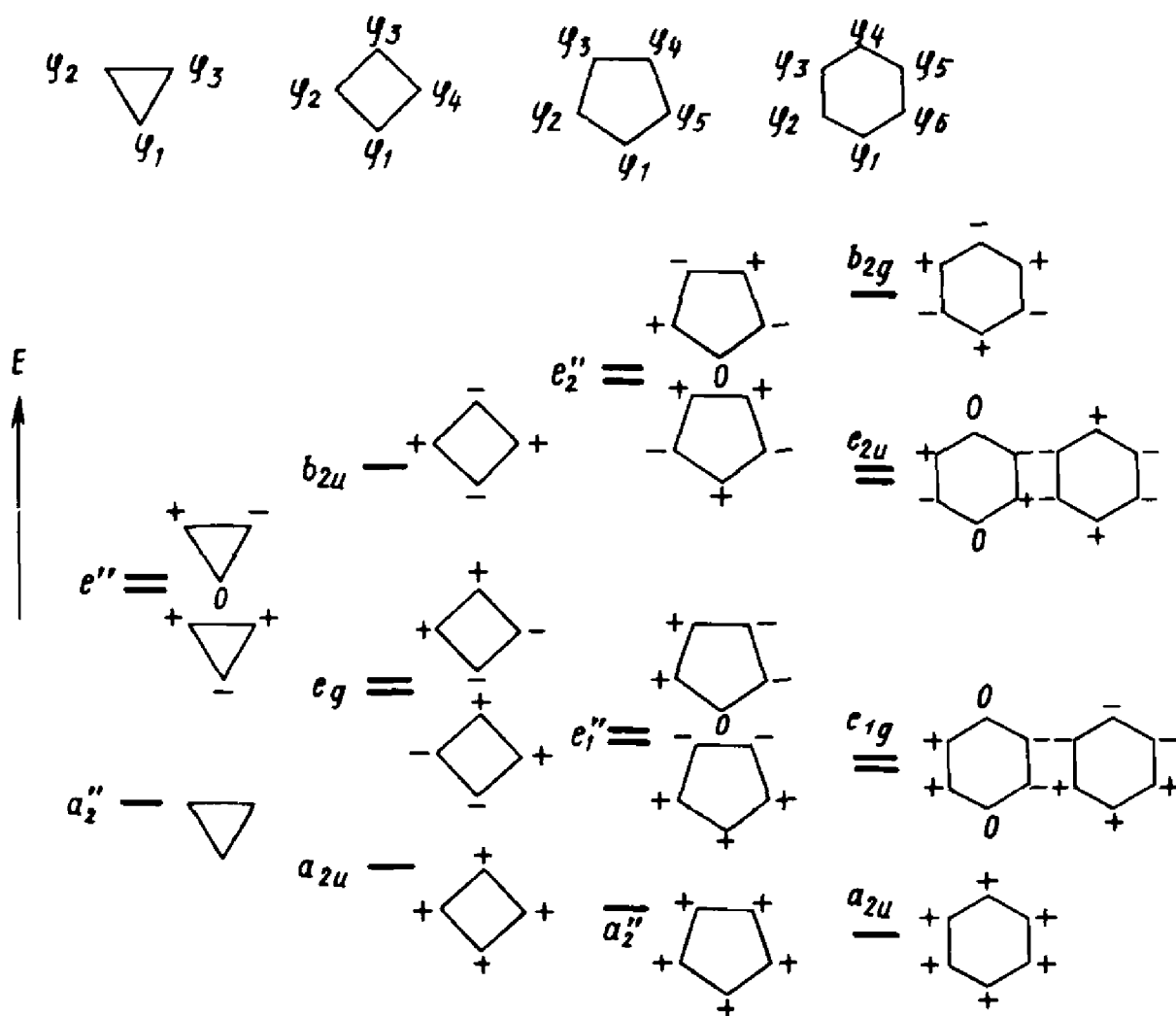


Рис. 9.8. Порядок энергетических уровней и формы Ψ_j МО для хюккелевских циклических систем. На рисунке показаны знаки C_{kj} коэффициентов в (9.22)

$$\Psi_j = \sum c_{Kj} \varphi_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{K=1}^N \left[\exp \frac{2\pi j (K-1) i}{N} \right] \varphi_K, \quad (9.22)$$

$$i = \sqrt{-1}, j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Как указывалось (см. гл. 8), Фростом и Мусулином предложен удобный графический способ нахождения решения уравнения (9.21) в зависимости от N (см. рис. 8.3). Этот способ можно использовать и для нахождения энергетических уровней МО, образованных из σ -АО.

На рис. 9.8 и 9.9 показаны базисные системы орбиталей циклических систем, образуемых атомами углерода или другими непереходными элементами в состоянии sp -гибридизации (см. разд. 10.2.2). Две группы радиальных sp -орбиталей — ориентированные внутрь (sp_{in}) и вне цикла (sp_{out}) — образуют, как и цикл p_π -орбиталей, хюккелевскую систему. Системы тангенциальных p -орбиталей,

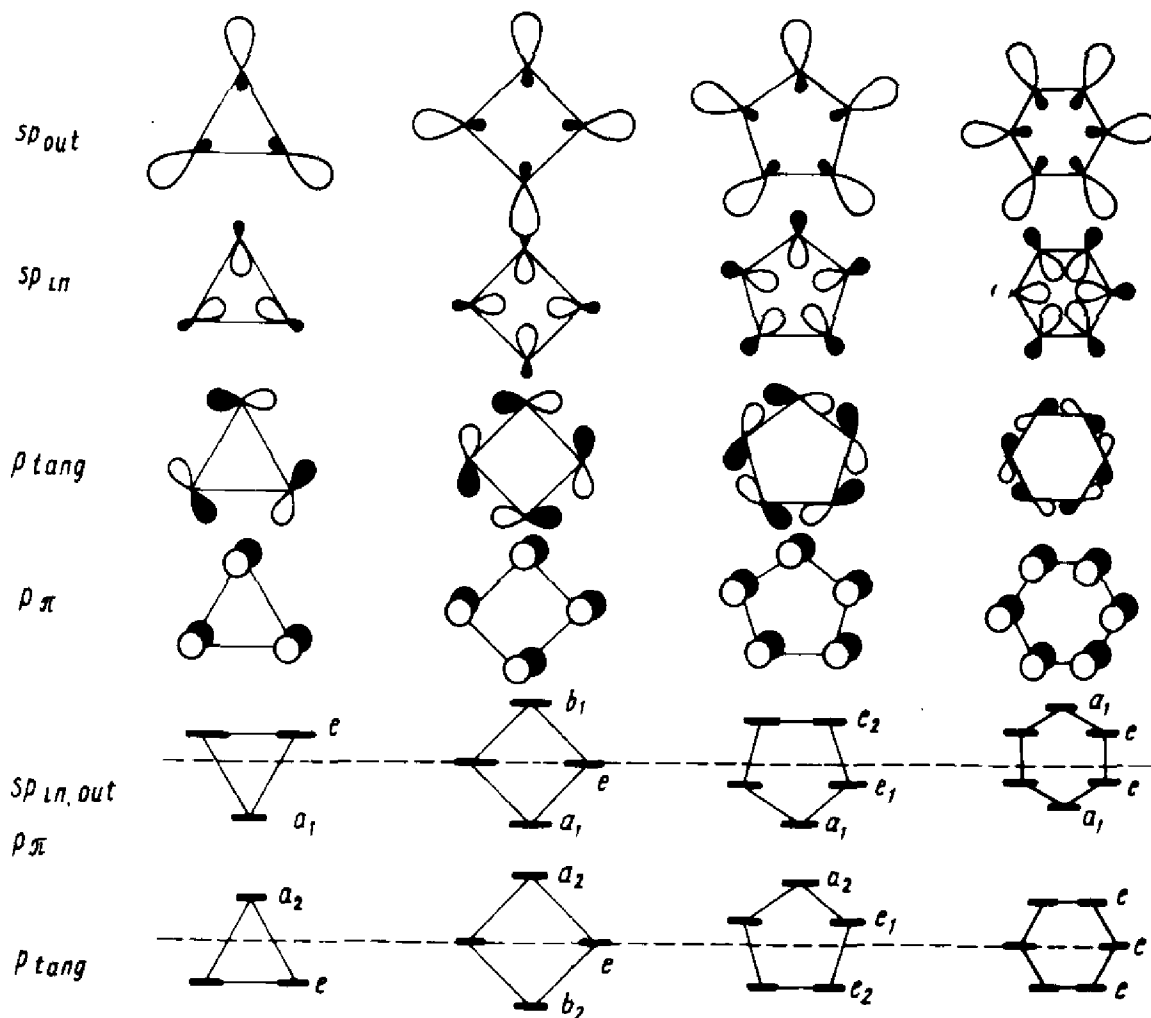


Рис. 9.9. Базисные орбитали для A_n циклических систем:

A — непереходный элемент в sp -гибридном состоянии ($n=3 \div 6$), p_{tang} — система орбиталей, при $n=3, 5$ и 6 относящаяся к мебиусовской, а при $n=4$ — к хюккелевской. Расположение энергетических уровней соответствующих орбиталей показано в низу рисунка

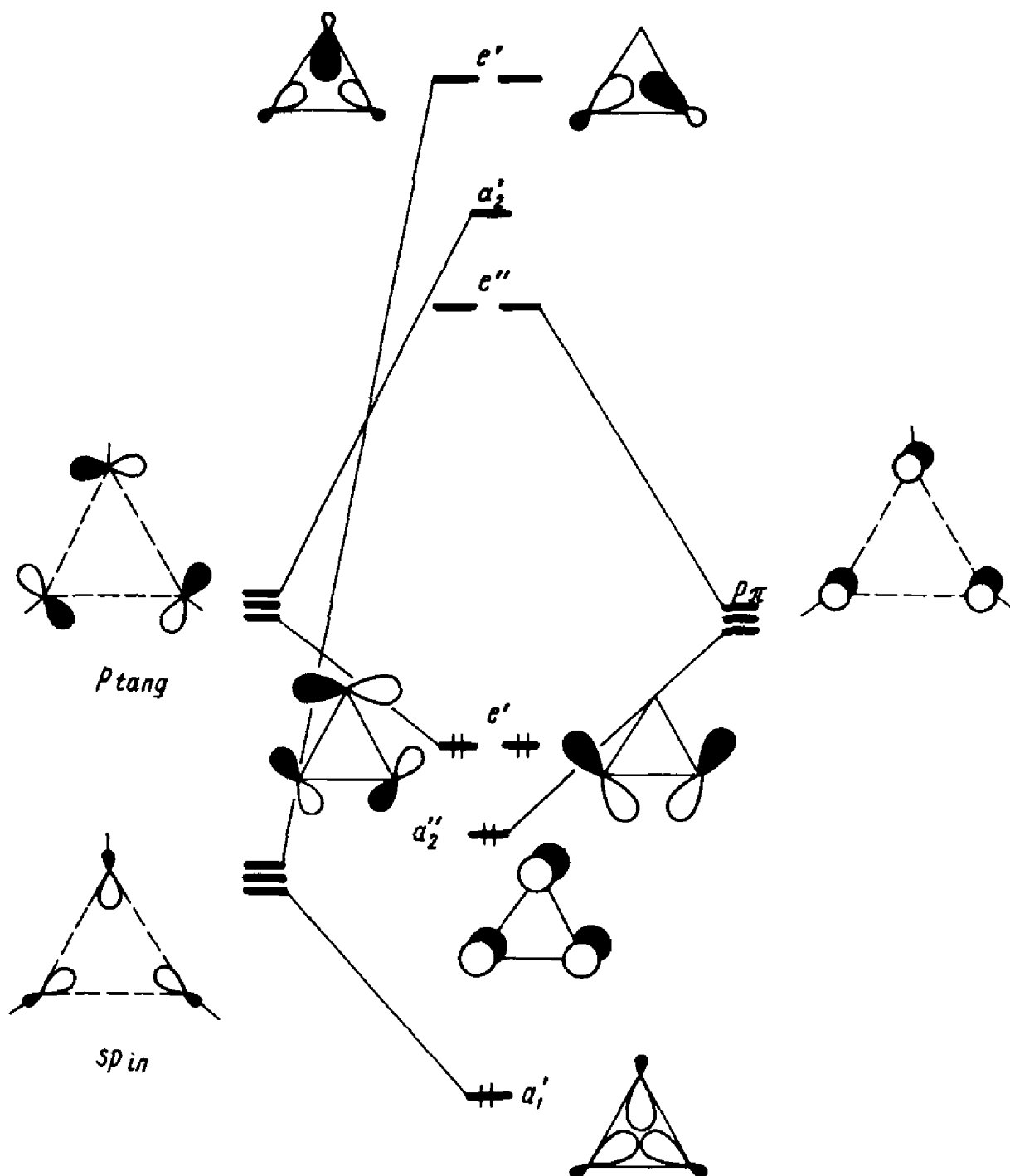


Рис. 9.10. МО [3]-аннулена, сформированные из МО трех СН-групп: три p_z -орбитали СН-группы (p_π) и три sp -орбитали (sp_{in}) составляют хюккелевскую систему и образуют $\pi = (a_2', e')$ и σ -МО (a_1', e'); три p_y (p_{tang}) орбитали составляют мебиусовскую систему и образуют уолшевские σ -МО с порядком энергетических уровней, обратным π -МО

оси которых лежат в плоскости рисунка (p_{tang}), для нечетночленных циклов имеют нечетное число антисвязывающих взаимодействий между базисными орбиталями при их любой первоначальной ориентировке и относятся, следовательно, к мебиусовским системам.

Продemonстрируем теперь рассмотренные выше правила на примере построения МО циклопропенильной системы ([3]-аннулен) из

орбиталей трех СН-фрагментов (рис. 9.10). Вид последних показан на рис. 9.3 и 9.10. Рассмотрим взаимодействие только трех групп орбиталей фрагментов С—Н (p_π , p_{tang} , sp_{in}), создающих валентную зону орбиталей циклопропенильного кольца. Четвертая орбиталь углеродного атома sp_{out} отвлечена на образование связи С—Н и не принимает значительного участия в связывании групп СН в цикл.

Три p_π -орбитали СН-фрагментов формируют при взаимодействии π -систему орбиталей цикла. Интегралы перекрывания между всеми парами p_π -орбиталей положительны (число узлов четное или равно нулю). Эта система принадлежит к хюккелевскому типу, при котором в трехчленном цикле образуются один связывающий a'_2 ($\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3$) и двукратно вырожденный антисвязывающий e'' -уровень ($\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3$) и ($\varphi_1 - \varphi_3$) [сравните с уравнениями (9.20) и рис. 9.2].

Три орбитали p_{tang} -типа, наоборот, образуют мебиусовскую циклическую систему базисных орбиталей (так как число отрицательных интегралов перекрывания между базисными орбиталями нечетное, равно 3). При этом волновые функции результирующих σ -МО цикла формируются таким же образом, но система уровней обращается (рис. 9.10).

Заметим, что из 14 валентных электронов $(\text{CH})_3^+$ шесть находятся на орбиталях связей СН, а для остальных восьми электронов, как видно из диаграммы орбитальных взаимодействий на рис. 9.11, имеются как раз четыре связывающие МО, образованные из девяти базисных орбиталей СН-групп.

Наиболее важный вывод при таком анализе состоит в том, что сохраняется полная аналогия в схеме образования σ - и π -делокализованных МО. Необходимо лишь четко определить, к какому типу — хюккелевскому или мебиусовскому — принадлежит базисная система орбиталей фрагментов, и воспользоваться для построения соответствующих МО соотношениями, представленными в графической форме на рис. 9.8 и 9.9.

9.4.4. Орбитали металлоорганических фрагментов.

Изолобальная аналогия

Атомы переходных элементов используют при образовании связей не только валентные s - и p -орбитали, но и близко расположенные d -орбитали. Тем не менее существуют глубокие аналогии в характере связывания металлоорганических и чисто органических фрагментов, обусловленные сходной формой тех орбиталей этих фрагментов, взаимодействие которых определяет природу связывания.

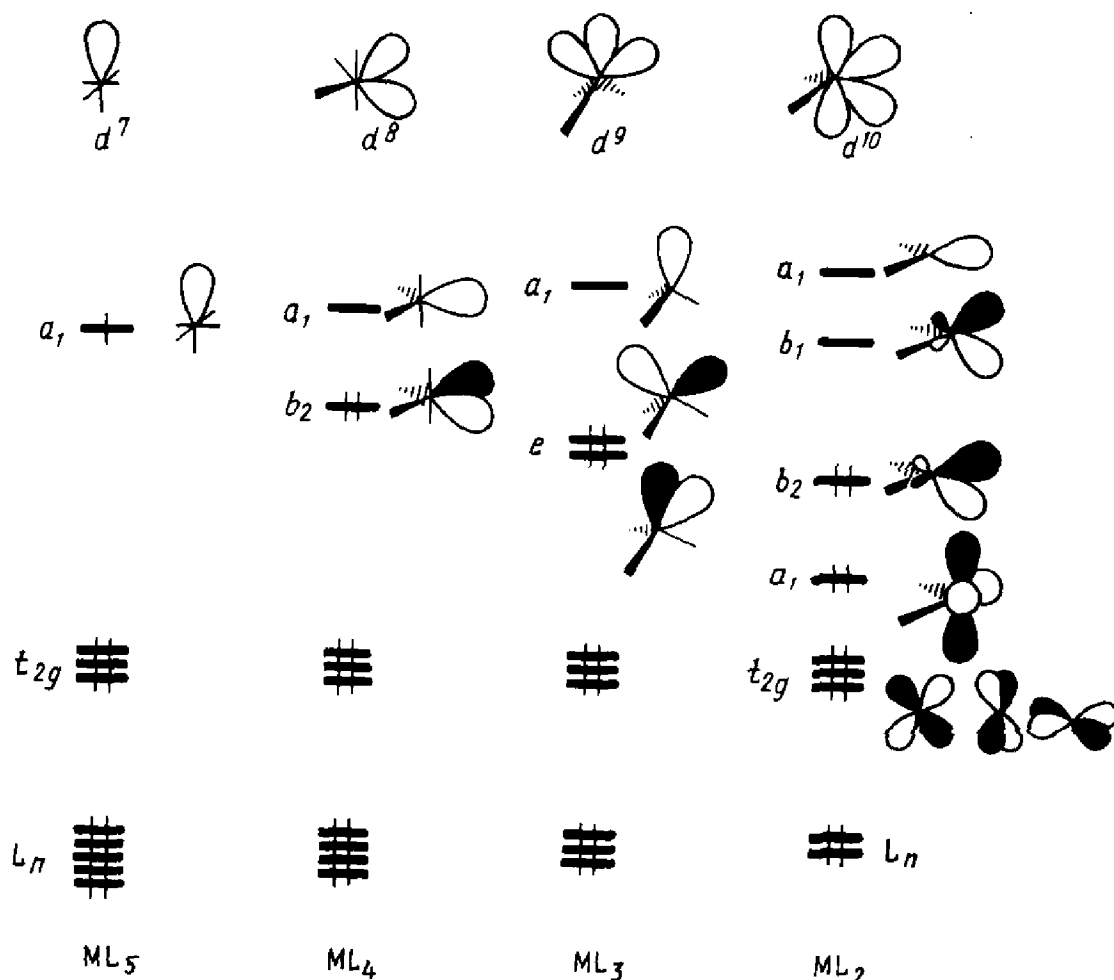


Рис. 9.11. Групповые орбитали ML_n металлофрагментов:

M — переходный элемент; L — двухэлектронный лиганд (CO , Cl , PX_3 и т. д.); уровни a_1 и b_2 МО для ML_n , а также a_1 и e для ML_3 инвертированы по отношению к уровням CH - и CH_2 -групп (см. рис. 9.3) из-за того, что узловые свойства d -АО отличаются от узловых свойств p -АО

Важным шагом в сторону выявления указанных аналогий было введение концепции электроноэквивалентных групп, т. е. групп, центральному атому которых недостает одинакового числа электронов до полного заполнения валентной электронной оболочки. В этом смысле электроноэквивалентными являются, например, атом Cl , радикал CH_3 и $Mn_2(CO)_5$, дающие устойчивые димеры Cl_2 , C_2H_6 и $Mn(CO)_{10}$.

Более точное соответствие между валентными возможностями группировок, образованных непереходными и переходными элементами, устанавливает введенное Хоффманом определение *изообальных групп*, т. е. групп, для которых число, свойства симметрии, форма и энергии граничных орбиталей примерно одинаковы.

Чтобы произвести формы орбиталей групп ML_n , можно использовать обычную схему составления групповых МО из орбиталей фрагментов M и L_n . Еще более удобный способ — последователь-

ное отщепление двухэлектронных лигандов (CO , NH_3 , PR_3) от октаэдра ML_6 и анализ взаимодействий свободных гибридных орбиталей фрагментов $\text{ML}_{(6-x)}$ подобно тому, как граничные орбитали групп CH_3 , CH_2 , CH производятся элиминированием связей $\text{C}-\text{H}$ метана CH_4 (см. рис. 9.5).

Атом переходного металла участвует в образовании связей девятью орбиталями: пять md , одна $(m+1)s$ и три $(m+1)p$, где $m=3-5$ обозначает период. Три d -орбитали аксиально-симметричного фрагмента ML_n не смешиваются с орбиталями лигандов и образуют низко лежащий, слабо расщепленный уровень, который близко соответствует t_{2g} -уровню в октаэдрических комплексах. n -Орбиталей от n двухэлектронных лигандов, взаимодействуя с остальными орбиталями центрального атома, дают n связывающих и n антисвязывающих (на рис. 9.11 последние не показаны) МО группы ML_n , локализованных на связях $\text{M}-\text{L}$. Таким образом, в валентной зоне остаются $(6-n)$ орбиталей группы ML_n , которые заполнены $x-2(6-n)$ электронами, где x — число валентных электронов металла.

Указанные $(6-n)$ -валентные орбитали группа ML_n использует для связывания с другими лигандами или подобными группами. Хотя эти групповые орбитали содержат значительные вклады от d -орбиталей металла, их форма и свойства симметрии аналогичны рассмотренным выше орбиталям групп CH , CH_2 , CH_3 (см. рис. 9.3 и 9.5). Сравним группы CH и $\text{Co}(\text{CO})_3$. Легко видеть сходство между граничными a_1 - и e -орбиталями этих групп, причем атом кобальта в $\text{Co}(\text{CO})_3$, как и атом углерода в CH , располагают тремя электронами (для Co $x=9$) для их заполнения. Электроны, которые идут на образование связей между группами при их объединении в каркасные и полиэдрические структуры, предложено называть *скелетными*.

Подобным образом фрагмент $\text{Mn}(\text{CO})_5$, в котором атом Mn имеет 7 электронов (d^5s^2) и граничную орбиталь a_1 -типа, изолюбален CH_3 , а фрагмент $\text{Fe}(\text{CO})_4$ изолюбален CH_2 . Для обозначения изолюбальности введен специальный символ — двойная стрелка с опущенной вниз петлей:

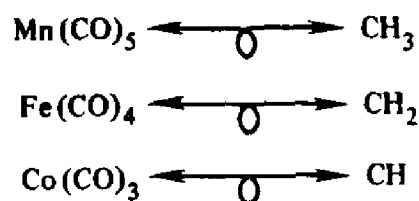
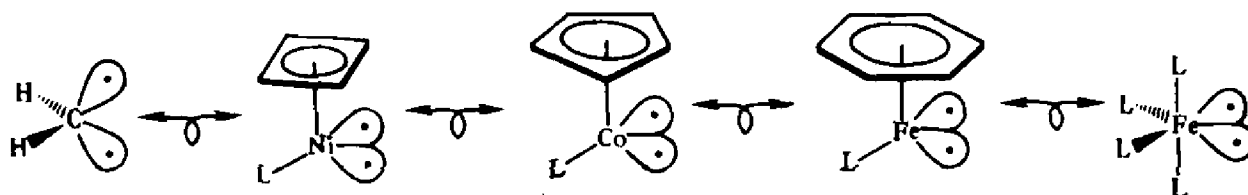


Таблица 9.1. Изолобальная аналогия между органическими и металлоорганическими группами ML_n (M — переходный металл, в d -оболочку включаются $(m+1)$ s -электроны)

CH_x	Координационное число атома M				
	9	8	7	6	5
CH_3	$d^1 - ML_8$	$d^3 - ML_7$	$d^5 - ML_6$	$d^7 - ML_5$	$d^9 - ML_4$
CH_2	$d^2 - ML_7$	$d^4 - ML_6$	$d^6 - ML_5$	$d^8 - ML_4$	$d^{10} - ML_3$
CH	$d^3 - ML_6$	$d^5 - ML_5$	$d^7 - ML_4$	$d^9 - ML_3$	—

В табл. 9.1 устанавливаются общие соотношения изолобальности металлоорганических фрагментов, включающих группы ML_n , произведенные как от октаэдра ($n=6$), так и от конфигураций с другими координационными числами с органическими группами CH_x .

Концепция легко распространяется на металлоорганические группы, содержащие не только двух-, но и 4,6-электронные лиганды. Так, например, циклобутadiен имеет 4 π -электрона и заменяет два обычных двухэлектронных лиганда L , цикlopentadiениланион или бензол эквивалентны трем двухэлектронным лигандам. Отсюда вытекает, например, следующий ряд изолобальных групп:



В табл. 9.2 типичные для органических структур атомные группы сопоставлены с изолобальными и электроноэквивалентными им группами переходных металлов.

Цепные, циклические, каркасные и кластерные структуры, получаемые объединением изолобальных групп, также обладают аналогичными системами валентных орбиталей и, следовательно, сходными структурными возможностями. Так, $Co_2(CO)_6$ имеет валентные орбитали, сходные с орбиталями ацетилена C_2H_2 , орбитали циклических кластеров $Fe_3(CO)_{12}$ и $Fe_3(CO)_9$, аналогичны МО циклопропана и циклопропена. Последнее особенно наглядно при сравнении рис. 9.10 и 9.12.

Таблица 9.2. Изолобальные соотношения

Органическая группа	Число валентных электронов	Число скелетных электронов	Металлоорганическая группа
CH_3	7	5	$\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Zn}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)$
CH_3^+	6	4	$\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, PtCl_3^*
CH_2	6	4	$\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{CoCO}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cu}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Rh}(\text{CO})_4^+$, $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2$
CH , N , O^+	5	3	$\text{Co}(\text{CO})_3$, $\text{Ni}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{W}(\text{CO})_2$ $(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Re}(\text{CO})_4$, $\text{Rh}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)$
CH^+ , C , BH	4	2	$\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Co}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Os}(\text{CO})_3$
CH_2^+ , C^+ , BeH	3	1	$\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)$
CH_3^+	2	0	$\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2$, $\text{Cr}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)$

* Плоская Т-форма C_{2v} -симметрии.

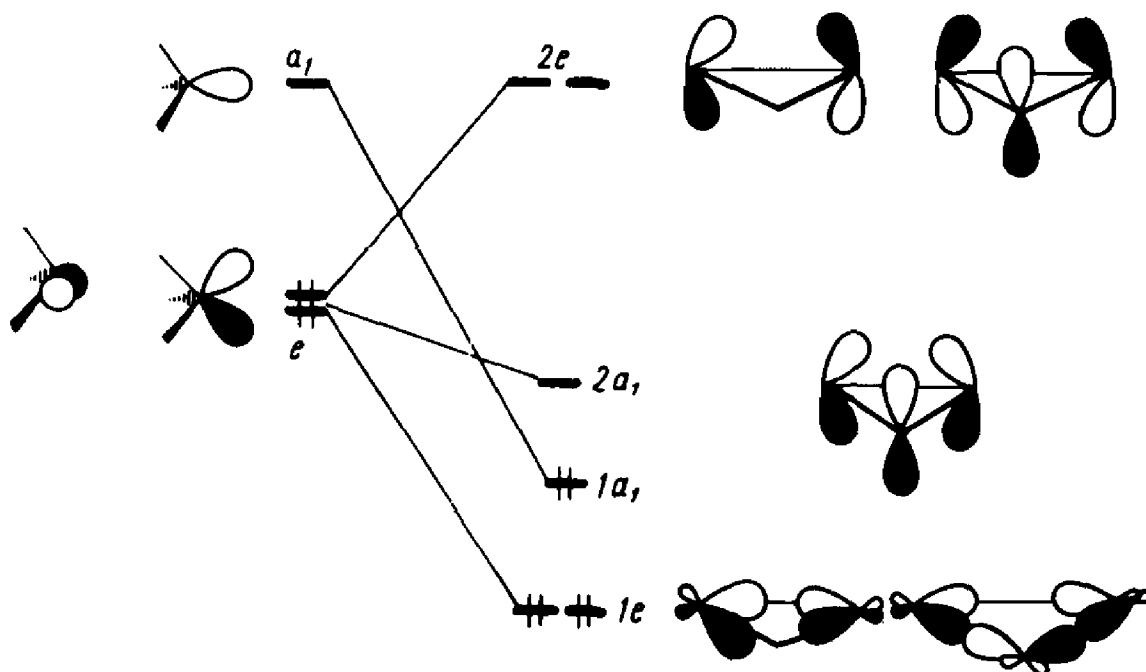
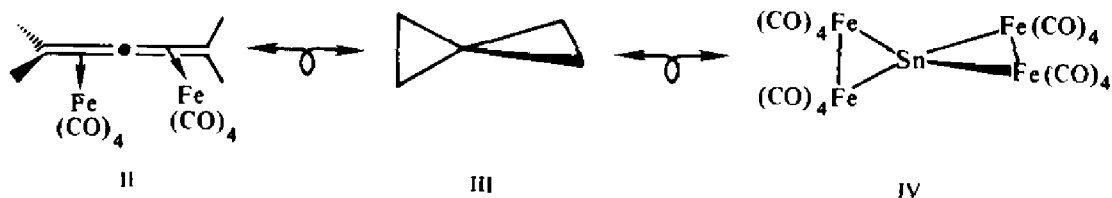


Рис. 9.12. МО трехчленного циклического кластера $\text{Fe}(\text{CO})_9$, сформированные из орбиталей $\text{Fe}_3(\text{CO})_3$ фрагментов.

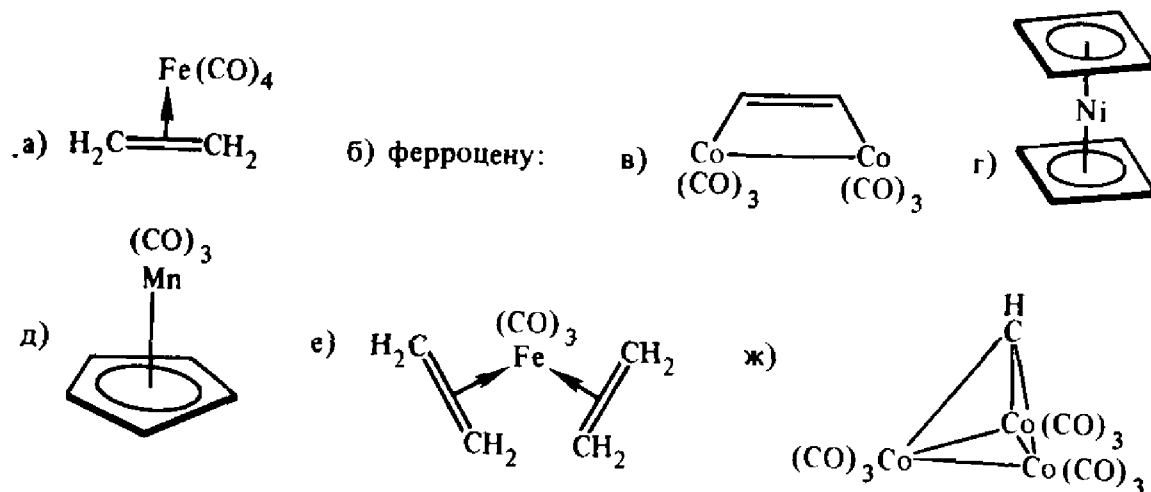
Структура $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ изолобальна $(\text{CH})_3^{2+}$; при добавлении двух электронов к $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ заполняется $2a_1$ π -подобная МО и дианион $\text{Fe}(\text{CO})_9^{2-}$ имеет электронную структуру, близкую к катиону $(\text{CH})_3^+$ (см. рис. 9.10)

Значение концепции изоlobalности состоит в том, что она перекидывает прямой мост, связывающий структурные представления органической химии с усложненными структурами, характерными для химии переходных элементов. Он позволяет вскрыть аналогию электронного строения между внешне совершенно различными классами органических, металлоорганических и неорганических соединений, например увидеть, что π -комплекс II является металлоорганическим спиропентаном. Соответственно неорганическая структура IV также изоlobalна спиропентану III:



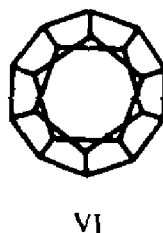
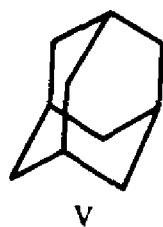
Задача 9.6. Постройте группы, изоlobalные CH_3 , CH_2 , CH , исходя из плоского комплекса FeL_4 , где L — двухэлектронный лиганд (CO , PR_3 , Cl^-).

Задача 9.7. Произведите структуры органических соединений, имеющих орбитальное строение, аналогичное следующим металлоорганическим комплексам:

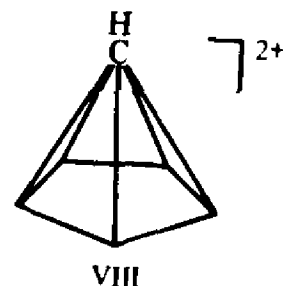
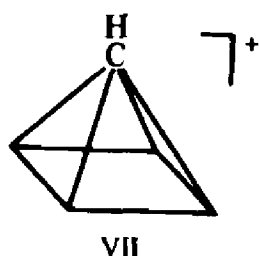


9.4.5. Полиэдрические органические молекулы и ионы

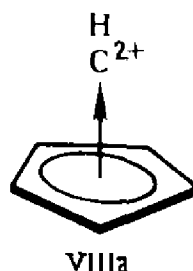
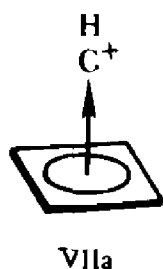
Подавляющее большинство органических соединений имеет циклическую или цепную структуру. Известно немало и трехмерных каркасных соединений, таких, как адамантан V или додекаэдр VI:



В этих соединениях замкнутый молекулярный каркас образован сочетанием шести- или пятичленных циклов, причем каждый атом углерода сохраняет свою нормальную валентность. В последнее время, однако, стали быстро накапливаться данные о новых неклассических полиэдрических структурах органических соединений, содержащих пента- и гексакоординированные атомы углерода и высоконапряженные трехчленные циклы. Получены устойчивые пирамидальные катионы — производные $(\text{CH})_5^+$ и $(\text{CH})_6^{2+}$:



Существование подобных структур и природу их устойчивости в принципе невозможно предсказать и объяснить на базе классических представлений теории валентности. Однако качественная теория молекулярных орбиталей не встречает трудностей при описании пирамидальных и других полиэдрических структур. Удобно осуществить реконструкционный анализ МО соединений VII, VIII и их аналогов, выделив в качестве фрагментов апикальную (вершинную) группу CH и базальный аннуленовый цикл. Так, структуру катиона VII можно составить из группы CH^+ и циклобутадиенового фрагмента, а катиона VIII — из группы CH^{2+} и циклопентадиенильного фрагмента:



Орбитали CH -групп в циклах локализованы на этих связях и не принимают участия в связывании с апикальной группой. Таким образом, только π -МО и σ -МО аннуленовых циклов (см. рис. 9.8 и 9.9) существенно взаимодействуют с орбиталями апикального центра. Расчеты показывают, что при сближении апикальной группы — единичного атома или связи X—H с базальным циклом — интегралы перекрывания валентных орбиталей этих групп с π -МО [n]-аннуленового цикла в 3—5 раз больше, чем с σ -МО. Так как энергия взаимодействия орбиталей пропорциональна квадрату ин-

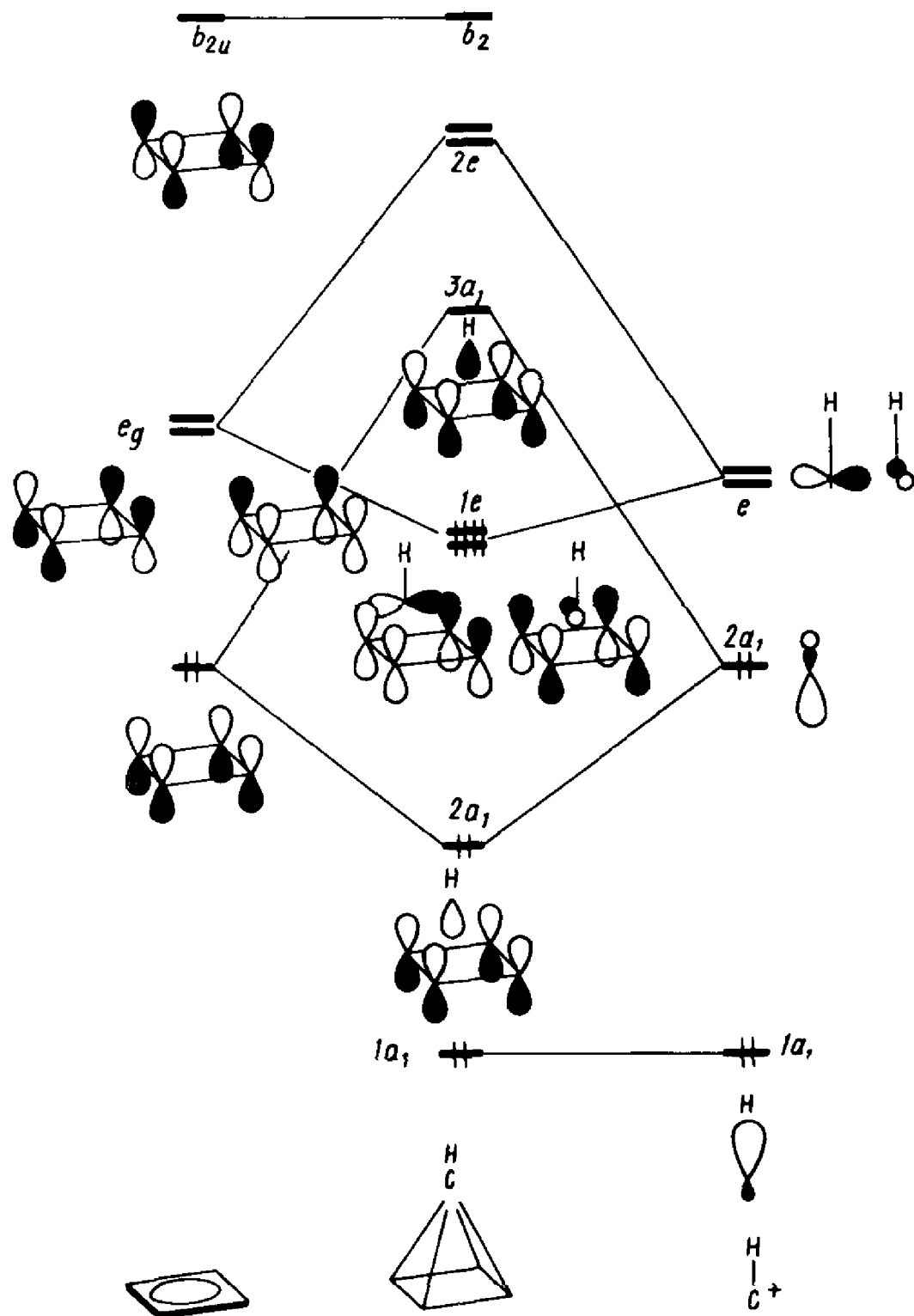
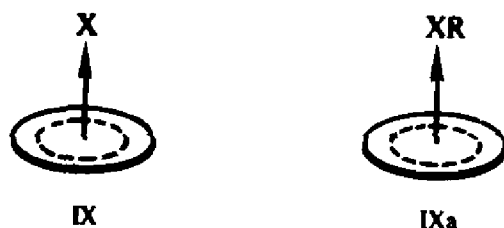


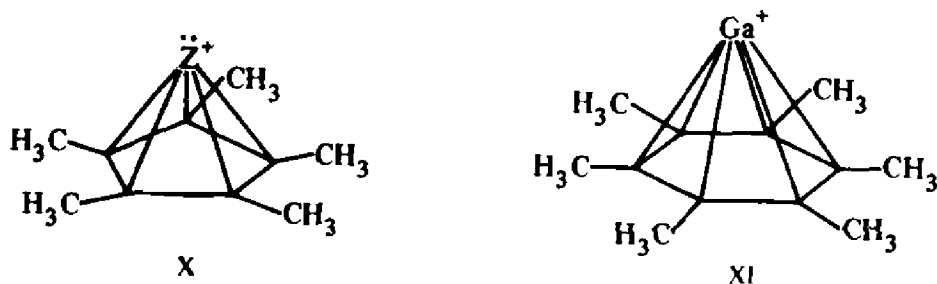
Рис. 9.13. Формирование МО пирамидальной структуры катиона $(\text{CH})_3^+$ из орбиталей фрагментов — цикlobутadiена и CH^+ -группы

теграла перекрывания S_{ab} согласно (9.7) и (9.8), то при качественном рассмотрении достаточно учесть только взаимодействие с π -МО базального цикла. Диаграмма орбитальных взаимодействий фрагментов представлена на рис. 9.13. Можно видеть, что возникают четыре связывающих уровня, на которых можно разместить восемь электронов. Этот вывод является общим для всех пирамидальных

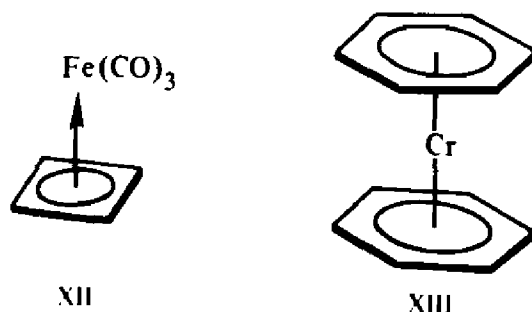
структур, образованных добавлением вершинного атома X непере-
ходного элемента или σ -связи $X-H$, $X-R$ к аннуленовому фраг-
менту IX, IXa. Действительно (см. рис. 9.8), представления симмет-
рии низших π -орбиталей циклов любого размера одинаковы: a —
для низшей, e и b — для следующих МО. Следовательно, реализу-
ются те же орбитальные взаимодействия и сохраняется принципи-
альная общность орбитальной картины электронного строения.
Таким образом, можно сформулировать правило электронного сче-
та: пирамидальные структуры, в которых апикальный атом X —
непереходный элемент, устойчивы, если сумма π -электронов анну-
ленового фрагмента и валентных электронов X (в случае $X-R$
к электронам X добавляется один электрон группы R , участвующий
в образовании σ -связи) не превышает восьми (правило восьми
электронов):



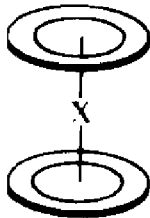
Пользуясь правилом восьми электронов, легко объяснить устой-
чивость катионов VII, VIII, а также ряда их аналогов, например
полученных недавно металлоорганических ионов X, XI:



Пользуясь представлениями об изолобальной аналогии (см.
табл. 9.2) и заменяя апикальные группы X , XH на соответствующие
металлоорганические фрагменты, содержащие переходные метал-
лы, можно прогнозировать устойчивые π -комплексы переходных
металлов. Так, циклобутадиеновый комплекс XII — аналог органи-
ческого катиона VII, а хромоцен XIII — органического трикатиона



$(\text{CH})_7^{3+}$, который неустойчив в силу слишком сильного электростатического отталкивания одноименных зарядов:

Задача 9.8. Сформулируйте правило электронного счета для устойчивости сэндвичевых структур типа , где X — атом переходного элемента (Be, B, C, ...).

9.5. УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ПРАВИЛА СЧЕТА СКЕЛЕТНЫХ И ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Пирамидальные структуры, рассмотренные в предыдущем разделе, — лишь один из примеров общего класса полиэдрических, или кластерных (от англ. cluster — рой), структур. Если для органических соединений полиэдрические структуры — редкость, то для боранов и их производных и металлоорганических соединений переходных металлов они весьма распространены.

Можно выделить следующие группы кластеров.

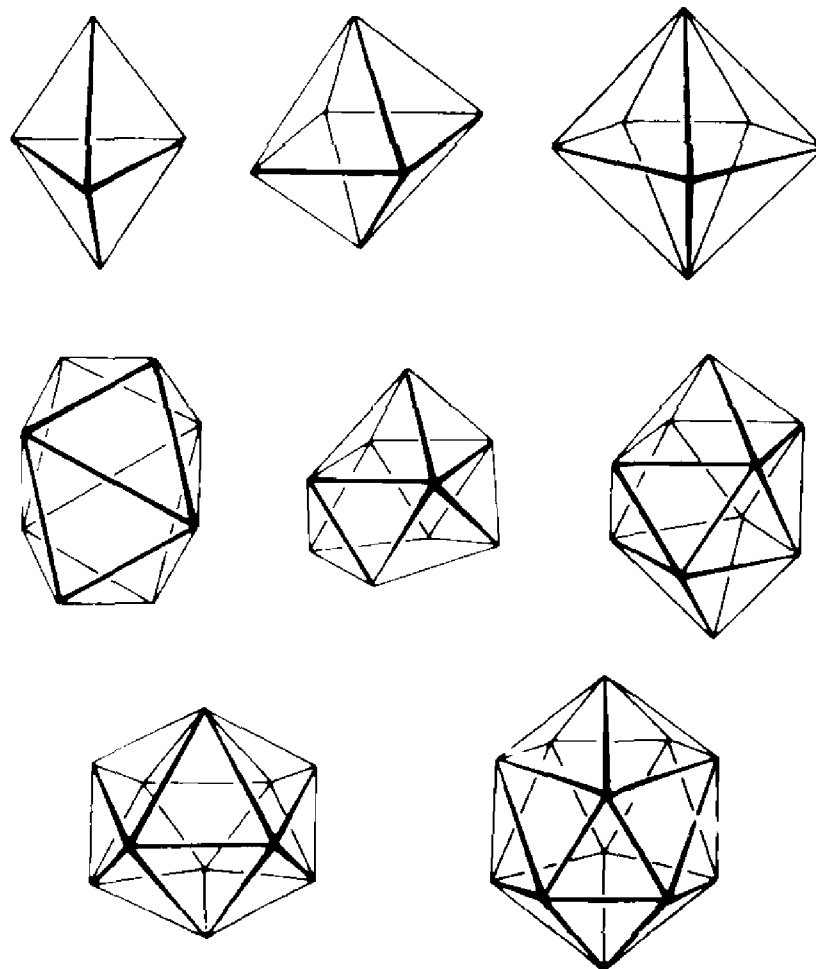
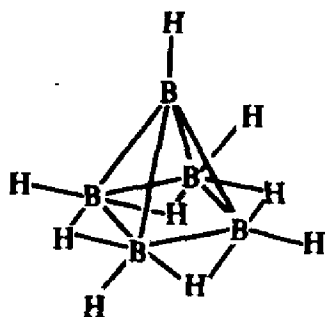
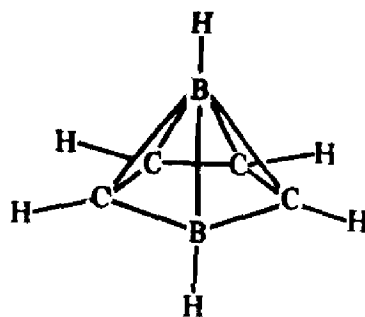


Рис. 9.14. Дельтаэдрические каркасы полиэдрических боранов и карборанов: тригональная бипирамида, октаэдр, пентагональная бипирамида, додекаэдр, трехшапочная тригональная призма, двухшапочная архимедова антипризма, октаэдаэдр, икосаэдр

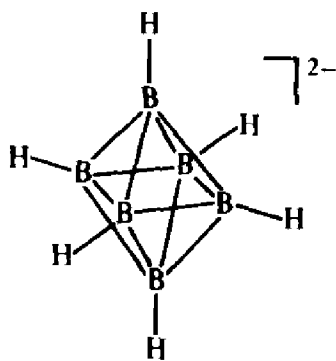
1. Бораны, карбораны и металлокарбораны. Бораны, или боро- водороды, образуют широкий ряд полиэдрических форм, харак- теризующихся наличием в них треугольных граней (дельтаэдры). Примерами таких структур являются пентаборан B_5H_9 , облада- ющий пирамидальной конфигурацией скелетных связей В—В XIV и изоэлектронный катиону $(CH)_5^+$, пирамидальный карборан XV, изоэлектронный дикатиону $(CH)_6^{2+}$, а также бипирамидальный диа- нион $(BH)_6^{2-}$ XVI, металлокарборан XVII и многие другие более сложные структуры, связевые скелеты которых показаны на рис. 9.14.



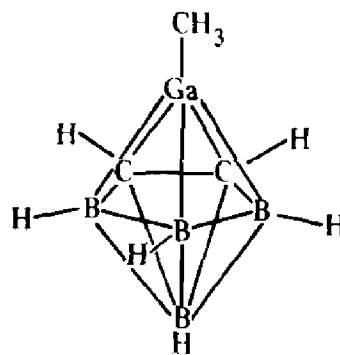
XIV



XV

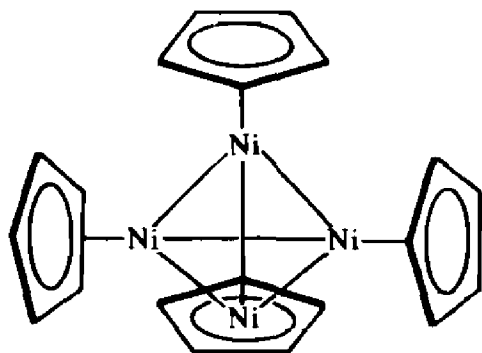


XVI

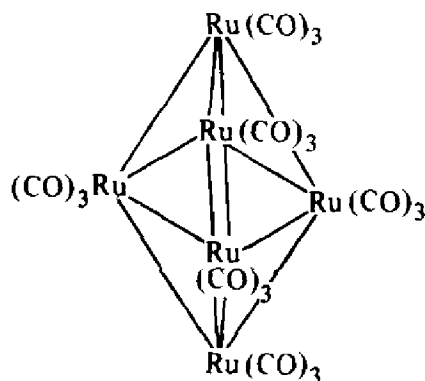


XVII

2. Металлоорганические кластеры переходных металлов, содер- жащие обычно в качестве лигандов циклопентадиенильные или карбонильные группы (см. табл. 9.2). Относительно простыми при- мерами таких структур служат кластеры

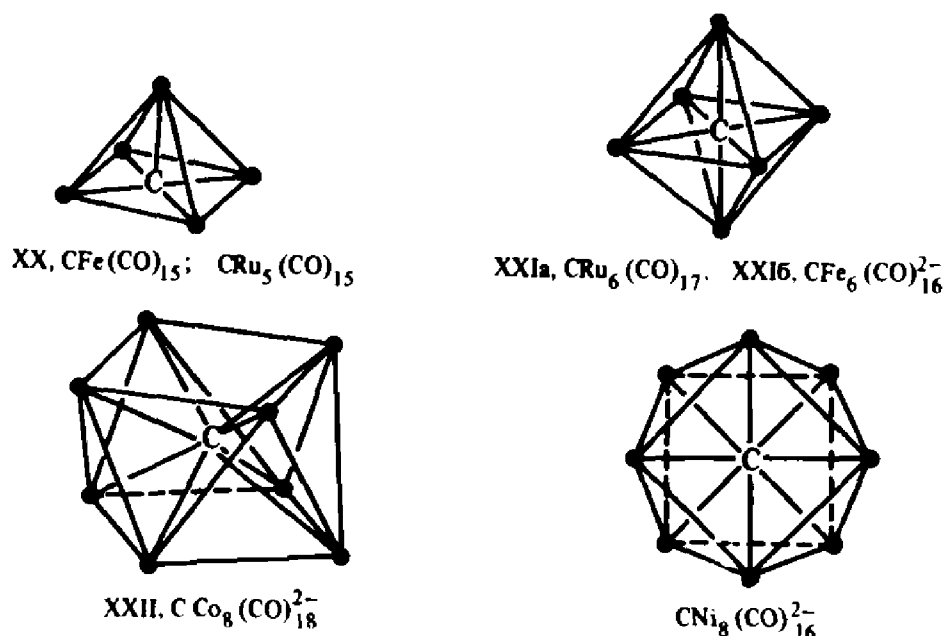


XVIII



XIX

3. Кластеры, в каркас которых внедрен изолированный атом. Наиболее важный тип представляют карбидные кластеры, примерами которых могут служить следующие соединения:



Замена любой вершины в каждом из приведенных устойчивых кластеров на неизоэлектронную или неизолобальную группу, как правило, ведет к его разрушению. Это приводит к мысли о существовании четкого соответствия между формой полиэдра и числом связывающих орбиталей, обеспечивающих устойчивость кластерной структуры. Именно это представление лежит в основе общих правил электронного счета, разработанных для каркасных и кластерных структур бороводородов, карбо- и гетероборанов и распространенных с учетом представлений об электроноэквивалентных группах на аналогичные металлоорганические соединения (К. Уэйд, 1971).

Эти правила основаны на счете скелетных электронов, понятие о которых введено в разд. 9.4.4, размещаемых на эндоциклических орбиталях скелетных связей каркасных и кластерных соединений, обеспечивающих связывание атомов каркаса. Число таких электронов равно $(\nu + x - 2)$, где ν — число валентных электронов центрального атома непереходного элемента, занимающего одну из вершин; x — число одноэлектронных лигандов (неподеленная пара рассматривается как воображаемый фантом-лиганд). Для групп, образованных переходными металлами, число скелетных электронов определяется как $(\nu + x - 12)$. При этом устанавливается соотношение электроноэквивалентности с группами непереходных элементов (см. табл. 9.1). Понятно, что разница в 10е является, по сути, отличием в требованиях 8- и 18-электронной оболочки для атомов непереходных и переходных элементов.

Все полиэдрические структуры, реализуемые для бороводоро-

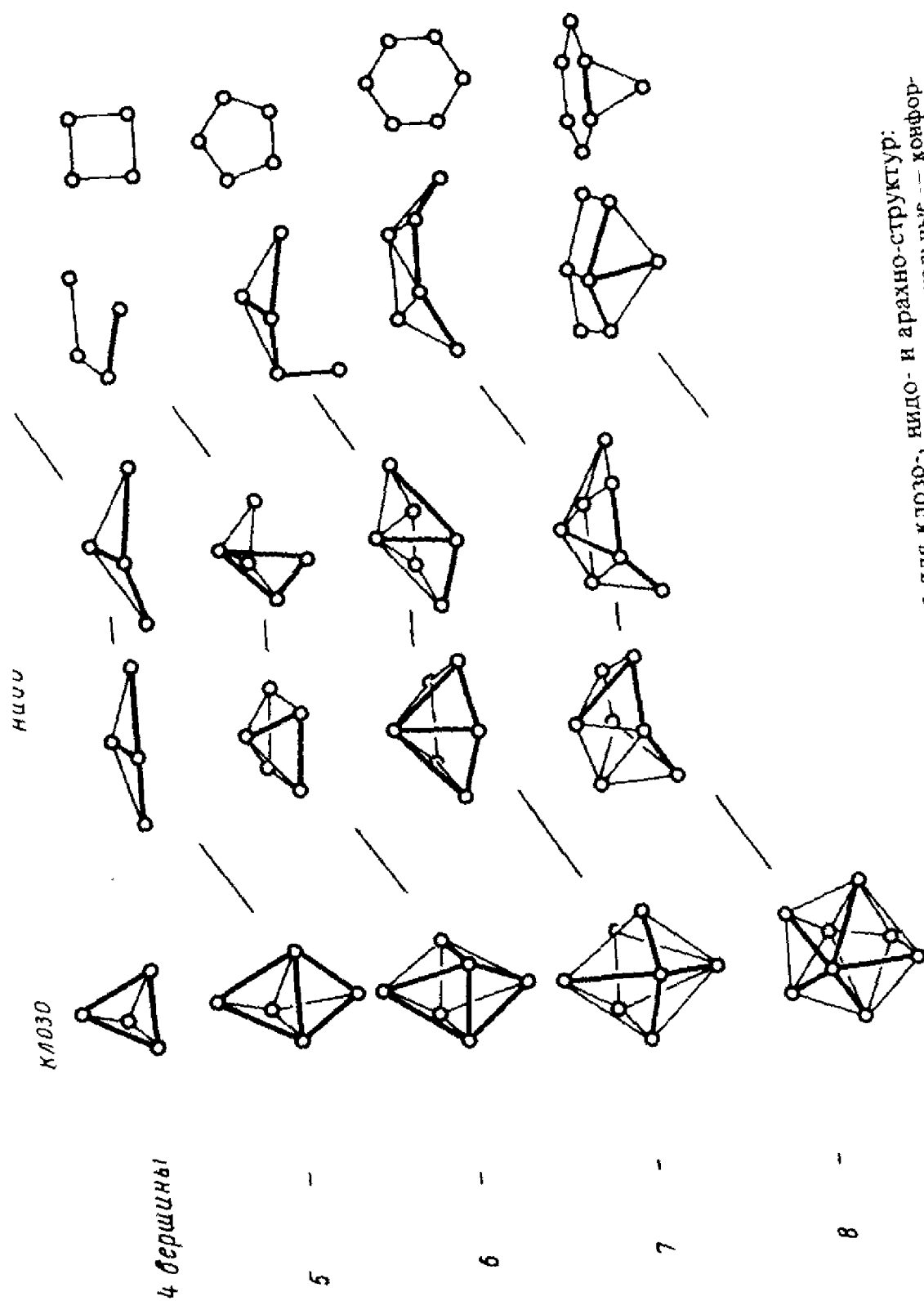
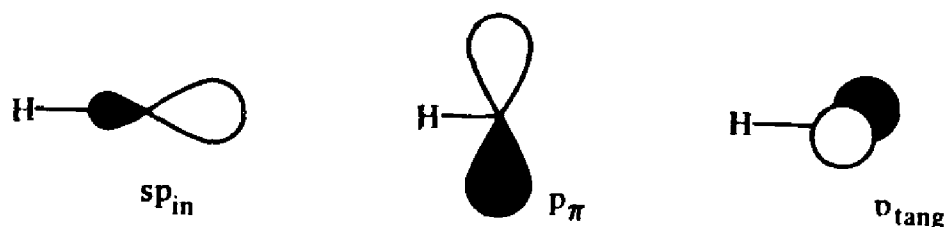


Рис. 9.15. Генезис и структурная иерархия для клозо-, нидо- и арачно-структур:
 косые черточки означают переход при удалении одной вершины, горизонтальные — конформационные переходы; стабильные клозо-, нидо- и арачно-бораны соответствуют анионам $B_nH_n^{2-}$, $B_nH_n^{1-}$ и $B_nH_n^0$.

дов, карбо- и гетероборанов и металлоорганических соединений, отличающиеся наличием в них треугольных граней, можно произвести от так называемых клозо(замкнутых)-структур бипирамидального типа, представленных на рис. 9.15. Ниδο(гнездовые)-структуры получаются из клозо-формы усечением одной вершины (пирамиды из бипирамид). Тем же способом из ниδο-структур образуют арахно(паутинные)-структуры. Переход клозо-нидо-арахно иллюстрируется общей схемой, представленной на рис. 9.16. Качественная теория МО и прямые расчеты клозо-структур приводят к заключению, что для бороводородов B_nH_n имеется $n+1$ связывающих МО, на которых можно разместить $2n+2$ скелетных электрона, т. е. устойчивы клозо-структуры дианионов $B_nH_n^{2-}$, например XVI, $n=6$, и изоэлектронных карборанов $C_2B_{n-2}H_n$, а также нейтральных боранов B_nH_{n+2} .

Так же как и группа CH , BH имеет три орбитали, используемые для скелетного связывания:



Как видно из рис. 9.16, а, орбитали sp_{in} формируют только одну a_1 связывающую МО бипирамидального клозо-борана B_5H_5 , тогда как орбитали p_{tang} и p_{π} дают пять связывающих МО. В сумме это составляет шесть, т. е. $n+1$, связывающих МО, на которые можно поместить $2n+2$ скелетных электрона. Нетрудно показать, пользуясь идентичной техникой реконструкционного анализа, что этот вывод справедлив для $n=6, 7, 8, \dots$, т. е. для высших клозо-боранов (рис. 9.16, б). Аналогичное рассмотрение для нидо-боранов B_nH_n обнаруживает $n+2$, а для арахно-боранов B_nH_n — $n+3$ связывающие МО. Таким образом, можно вывести следующие правила счета скелетных электронов для устойчивых полиэдрических структур:

$$\begin{array}{ll}
 \text{Клозо} \dots & 2n+2 \\
 \text{Нидо} \dots & 2n+4 \\
 \text{Арахно} \dots & 2n+6
 \end{array} \tag{9.23}$$

где n — число атомов непереходных элементов, образующих остов кластерной структуры. Эти правила справедливы не только для боранов и карборанов, но и кластеров, включающих другие непереходные элементы. Подсчет скелетных электронов ведется в соответствии с данными, приведенными в табл. 9.2 и 9.3.

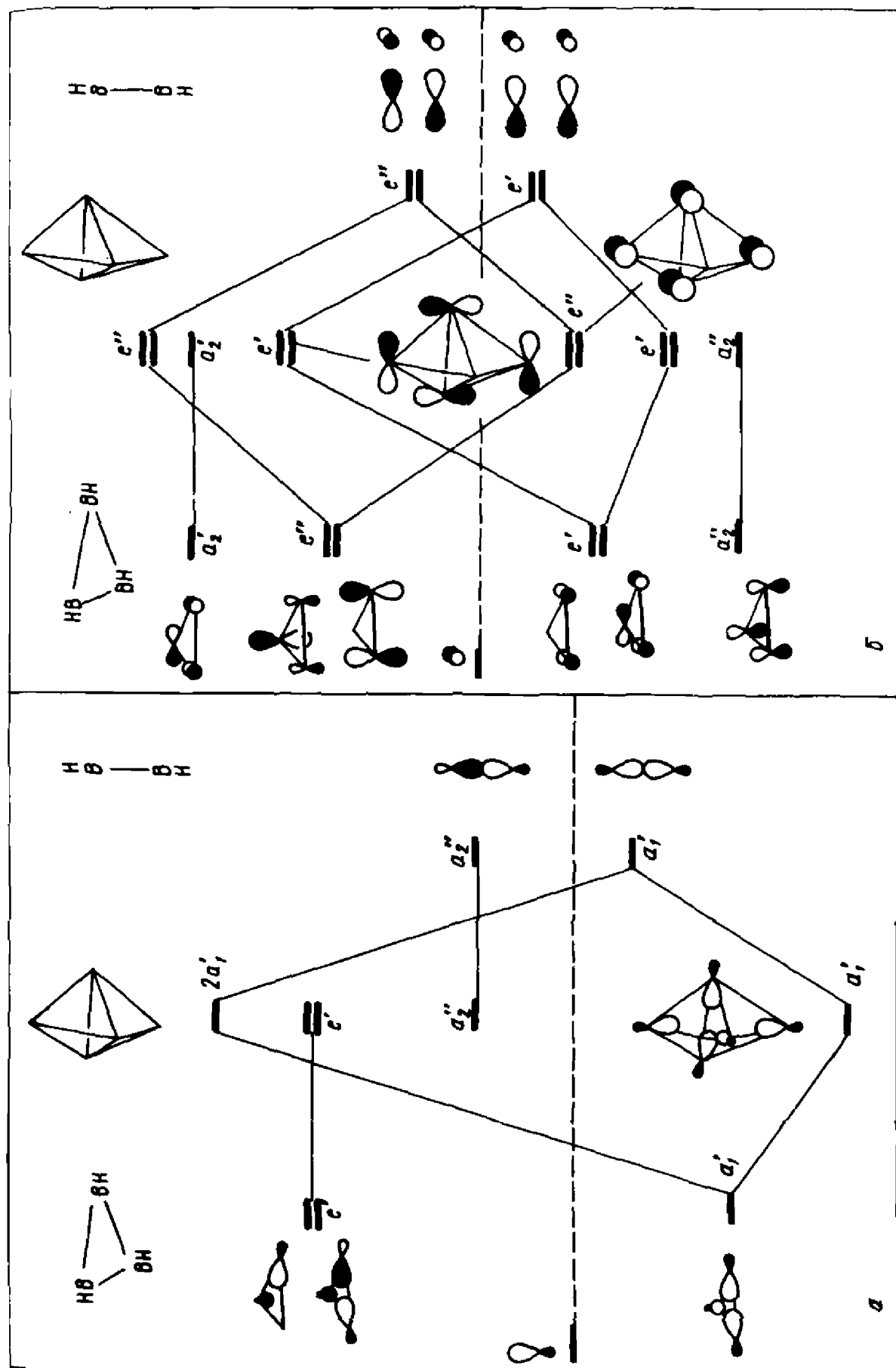


Рис. 9.16. Формирование орбиталей клосо-борана B_5H_5 из орбиталей фрагментов — трехчленного цикла и двух BH -вершин: (а) — МО, образованные из sp^3 -системы; (б) — МО, образованные из p_{ring} и p_{H} -систем (для каждой пары e' и e'' МО показаны только по одной орбитали)

Таблица 9.3. Числа скелетных электронов ($v+x-2$) для групп, образуемых переходными элементами А

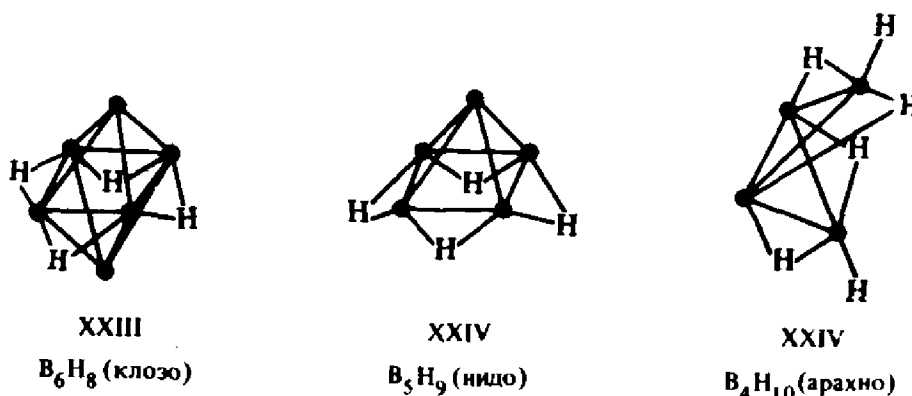
Число валентных электронов v	А	Тип кластерной единицы		
		$A(x=0)$	$AH, AL'(x=1)^*$	$AH_2, AL(x=2)^{**}$
1	Li, Na	-1	0	1
2	Be, Mg, Zn, Cd, Hg	0	1	2
3	B, Al, Ga, In, Tl	1	2	3
4	C, Si, Ge, Sn, Pb	2	3	4
5	N, P, As, Sb, Bi	3	4	5
6	O, S, Se, Te	4	5	6
7	F, Cl, Br, I	5	6	7

* Одноэлектронный лиганд $L' = Cl, Br$ и др.

** Двухэлектронный лиганд $L = NH_3, PR_3$ и др.

Выполнение правил (9.23) можно проверить на бипирамидальных структурах XVI, XVII. Для нидо-структур действует правило $(2n+4)$. Устойчивыми пирамидальными бороводородами должны быть тетраанионы $B_nH_n^{4-}$, а в случае углеводородов — пирамидальный катион $(CH)_5^+$. Наконец, для арашно-структур бороводородов устойчивы гексаанионы $B_nH_n^{6-}$. Для арашно-структур углеводородов $(CH)_n$, производимых усечением двух вершин бипирамид, т. е. плоских циклов, это означает устойчивость дианиона $(CH)_4^{2-}$, аниона $(CH)_5^-$, нейтрального $(CH)_6$, катиона $(CH)_7^+$, что является одним из следствий правила Хюккеля $(4n+2)$ (см. разд. 8.2).

Дополнительные электроны могут вносить не только избыточные заряды (в анионах боранов), но и мостиковые одноэлектронные или двухэлектронные лиганды, а также атомы или группы, внедренные в структуру кластера, как в соединениях XX—XXII. Серия устойчивых нейтральных боранов с мостиковыми связями $B-H-B$ иллюстрирует переход клозо-нидо-арашно в соответствии с требованиями правил электронного счета (9.23):



Задача 9.9. Покажите эквивалентность правила восьми электронов для пирамидальных органических структур и правила $(2n+4)$ для нидо-структур кластеров непереходных элементов.

Правила счета скелетных электронов легко распространяются на металлоорганические соединения, для чего следует воспользоваться соотношениями табл. 9.4. Предложены и другие общие формулировки; в частности, правила, позволяющие подсчитывать все валентные электроны кластера, включая электроны экзоциклических связей (Д. Мингос). Так, для карбонильных кластеров $Me_m(CO)_n^{2q-}$ ($q=0, 1, 2, \dots$) характеристическое число валентных электронов $N_{вал}$, вычисленное по формуле

$$N_{вал} = mN_m + 2n + 2q, \quad (9.24)$$

где N_m — число валентных (s -, p -, d -) электронов металла, составляет обычно 86 для кластеров различной формы вплоть до $m \leq 8$. Примером служат стабильные октаэдрические кластеры $Co_6(CO)_{16}$, $Co_6(CO)_{15}^{2-}$, $Co_6(CO)_{14}^{4-}$, родиевый кластер XXV, изоэлектронный $Co_6(CO)_{16}$, кластеры XXI. Для арахно-кластера XXVI $N_{вал} = 62$, а для нидо-кластеров XX $N_{вал} = 74$:

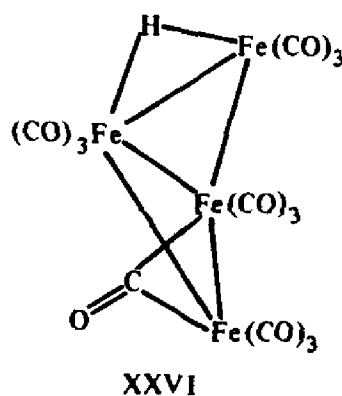
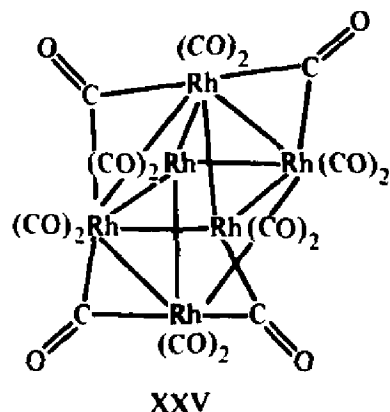


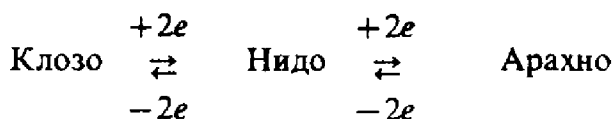
Таблица 9.4. Правила счета валентных электронов для кластеров непереходных и переходных элементов

Структура	Гидриды непереходных элементов	Карбонильные кластеры переходных металлов	
Клозо-дельтаэдр	$4n + 2 (n \geq 5) B_n H_n^{2-}$	$14n + 2$	XIX
Нидо-дельтаэдр	$4n + 4 (n \geq 4) B_n H_{n+4}$	$14n + 4$	XX
Арахно-дельтаэдр	$4n + 6 (n \geq 4) B_n H_{n+6}$	$14n + 6$	XXVI

При увеличении числа атомов, образующих кластер, структурные формы становятся особенно многообразными, а правила электронного счета — все более разветвленными. Можно показать, что приведенные в табл. 9.4 правила (как и другие, эквивалентные им) распространяются на случаи более сложных кластеров, производимых путем связывания через общий атом, общую связь или общую грань кластеров клозо-, нидо- или арахно-типов.

Задача 9.10. Вывести правила электронного счета для конденсированных бипирамидальных структур, имеющих общую вершину.

Задача 9.11. Объясните природу известного в ряду боранов и карборанов окислительно-восстановительного превращения



Значение рассмотренных правил электронного счета состоит в том, что они ставят в прямое соответствие число связывающих МО и тип полиэдрической структуры независимо от природы образующих ее вершинных групп. Эти правила топологичны по своей природе и ясно демонстрируют общность структурных принципов неорганической, металлоорганической и органической химии, наиболее ясно обнаруживаемую при использовании методов качественной теории МО. Наиболее важными выводами последней в приложении к проблеме структурной организации молекул являются следующие положения.

1. Структурно однотипные молекулы и ионы обладают качественно однотипной системой молекулярных орбиталей. Принципиальные отличия в электронном строении определяются в данном случае различием в числе валентных электронов и, следовательно, различной электронной заселенностью орбиталей.

2. Основным типом орбитальных взаимодействий фрагментов, определяющим устойчивость системы, является взаимодействие граничных и ближайших к ним орбиталей n - и π -типов. Взаимодействие ниже расположенных связевых орбиталей σ -типа является отталкивательным, однако в силу обычно малого перекрывания таких орбиталей, принадлежащих разным фрагментам, этот эффект сравнительно невелик.

3. Стабильным структурам соответствуют системы, число электронов в которых не превышает удвоенного числа связывающих орбиталей. Это положение лежит в основе всех правил электронного счета, описывающих устойчивость основных типов структур.

Литература

Albright T. A., Burdett J. K., Whangbo M. H. *Orbital Interactions in Chemistry*. New York: J. Wiley, 1985.

Подробное систематическое рассмотрение всех аспектов качественной теории МО, включая анализ электронного и пространственного строения металлоорганических и координационных соединений.

Minkin V. I., Minyaev R. M., Zhdanov Yu. A. *Nonclassical Structures of Organic Compounds*. Moscow: Mir, 1987.

Представлены основные положения теории орбитальных взаимодействий и реконструкционного анализа. Рассмотрено их применение для описания и предсказания различных напряженных, полиэдрических, каркасных органических структур и структур, связанных с ними изолобальными аналогиями.

ГЛАВА 10

СТЕРЕОХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Важнейшей задачей теоретической стереохимии является описание и предсказание геометрической структуры молекул и образуемых ими частиц (ионы, радикалы, комплексы и др.). В принципе все сведения о молекулярной структуре (длина связей, валентные и межплоскостные углы) можно получить с помощью прямых расчетов, например по методу МО (см. гл. IV), проводя серию вычислений с полным варьированием всех $3N-6$ независимых геометрических параметров и отыскивая минимумы гиперповерхности потенциальной энергии. Пример такого подхода — расчет пространственной структуры молекулы метилена в двух различных электронных состояниях (см. рис. 5.9).

Результаты этого и других подобных сложных расчетов, выполненных с достаточно высокой точностью (см. гл. 7), хорошо воспроизводят, а в некоторых случаях даже корректируют данные эксперимента по геометрической структуре молекул. Не менее важная задача таких расчетов состоит в проверке и оценке точности полукорреляционных и качественных стереохимических теорий, непосредственно перебрасывающих мост от структурной формулы химического соединения к геометрической форме его молекулы или иона. В данной главе рассмотрим три различающихся подхода к описанию геометрической структуры соединений непереходных элементов: 1) модели, основанной на представлениях качественной теории МО; 2) теорию гибридизации атомных орбиталей; 3) теорию отталкивания электронных пар валентных орбиталей. По существу, все эти подходы никак не связаны друг с другом, и их предсказания совершенно независимы.

10.1. ДИАГРАММЫ УОЛША

Под термином «диаграммы Уолша» (реже «диаграммы Уолша—Малликена») подразумевают корреляционные зависимости, описывающие изменения энергетических уровней молекулярных ор-

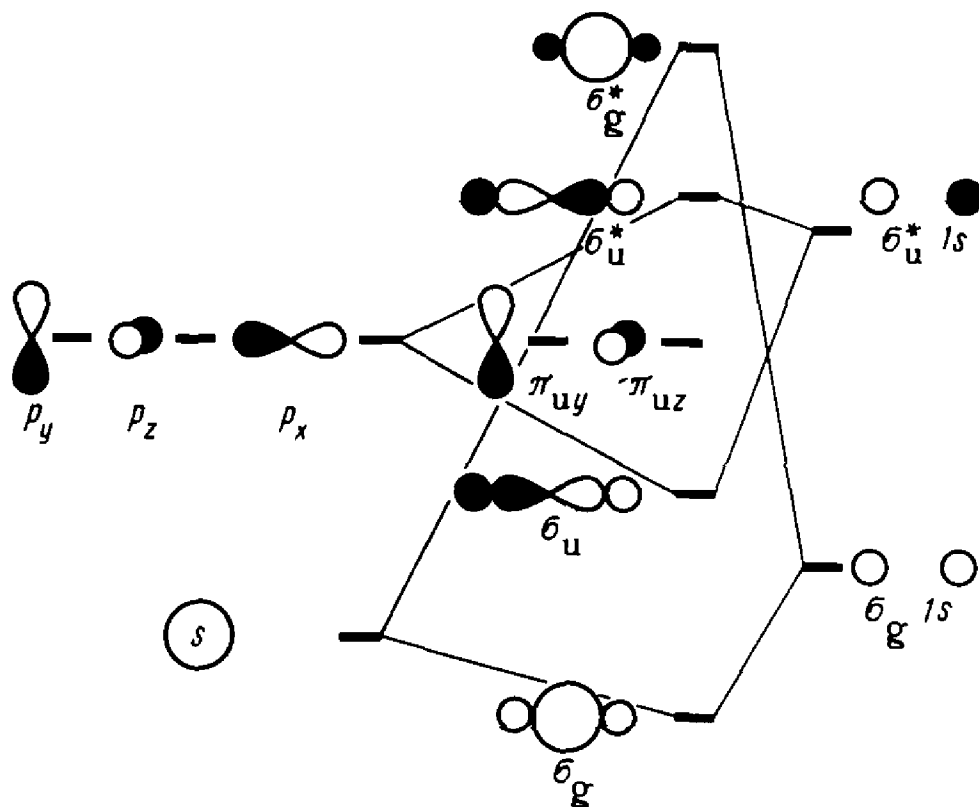


Рис. 10.1. Схема образования МО линейной молекулы AH_2 из орбиталей атома А и симметризованных линейных комбинаций s -орбиталей двух атомов Н

биталей структуры при ее различных деформациях. Если известно, что уровни отдельных МО, например для молекулы AX_2 , понижаются при переходе от ее линейной $D_{\infty h}$ -к угловой C_{2v} -форме, нетрудно представить, какова должна быть электронная конфигурация молекулы, т. е. заполнение энергетических уровней электронами, чтобы стабилизировать эту форму. Диаграммы Уолша можно получить как в результате прямых количественных расчетов МО молекул в их различных геометриях, так и на основании качественной теории МО, рассматривая деформации родоначальной структуры как возмущения, отражающиеся на энергетических уровнях и форме отдельных МО. Этот подход наиболее важен для понимания главных закономерностей, связывающих электронное и пространственное строение молекул. Проследим за его возможностями на ряде характерных серий молекул.

10.1.1. AH_2 - и AX_2 -системы

На рис. 10.1 показана схема образования МО линейной молекулы AH_2 . Учтены лишь валентные s - и p -АО атома А. Удобно образовать МО всей молекулы из АО центрального атома с предварительно сформированными линейными комбинациями двух АО

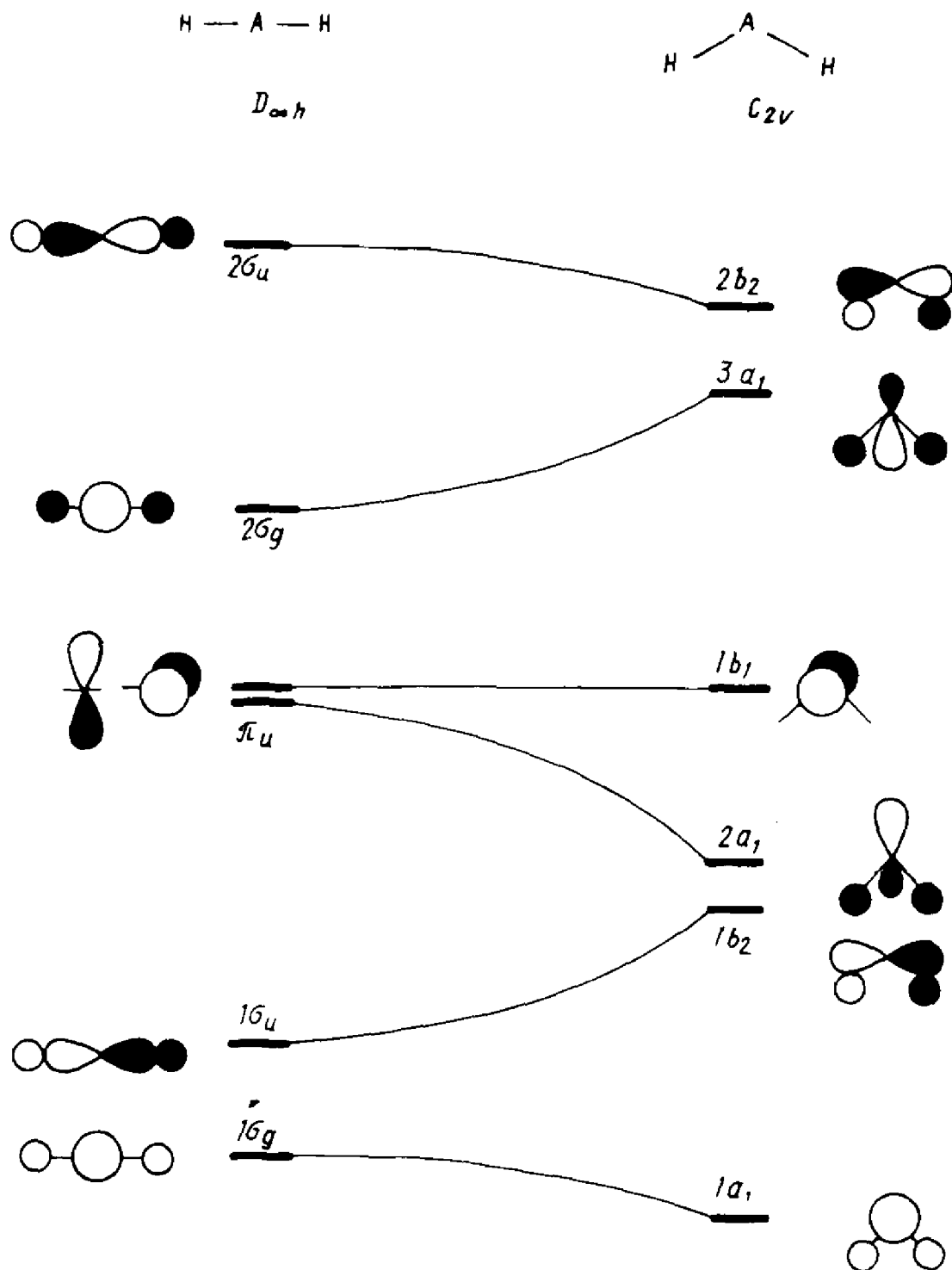


Рис. 10.2. Диаграмма Уолша для $D_{\infty h} \rightarrow C_{2v}$ искажения молекул AN_2

водородных атомов. Фактически это означает, что МО молекулы AN_2 образуются из АО атома А и МО молекулы H_2 , в которой два атома Н разнесены на такое же расстояние, как в молекуле AN_2 .

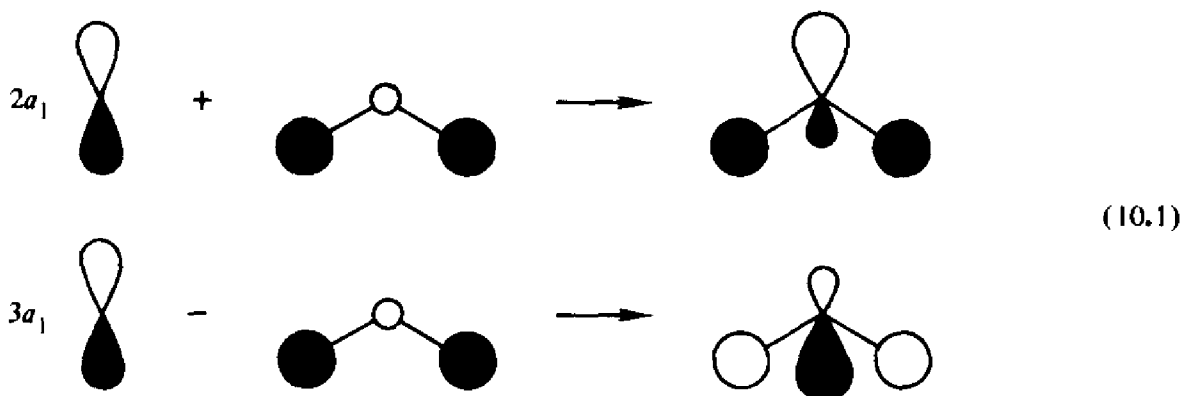
Как было показано (см. гл. 6,9), при образовании МО сложной молекулы возможны комбинации лишь тех орбиталей, которые обладают одинаковыми свойствами симметрии. Для линейной мо-

лекулы АН_2 , как и в случае двухатомных молекул А_2 , важно рассмотреть симметрию относительно центра инверсии, лежащего на молекулярной оси. Орбитали p_y и p_z антисимметричны по отношению к оси Н—А—Н , поэтому они не комбинируются с $\sigma_g 1s$ - и $\sigma_u^* 1s$ -орбиталями водородных атомов. Следовательно, в линейной молекуле АН_2 они являются несвязывающими.

На рис. 10.2 показано, как изменяются форма и энергетические уровни МО линейной молекулы АН_2 при угловом искажении. Эти изменения можно прогнозировать, пользуясь *правилом перекрывания* (см. разд. 9.1) — одним из основных положений качественной теории МО.

Задача 10.1. Обоснуйте правило перекрывания на основе представлений теории возмущений. При каком условии член возмущения второго порядка при геометрической деформации является стабилизирующим?

Наиболее значительные изменения при угловой деформации происходят с уровнями σ_u и π_{uy} линейной молекулы. Первый из них дестабилизируется, так как увеличивается отрицательное перекрывание водородных орбиталей, второй сильно стабилизируется, так как становится возможным перекрывание p_y -АО атома А (несвязывающая π_{uy} -МО линейной молекулы АН_2) с σ_g -МО Н_2 . Этот результат можно рассматривать как следствие смешивания орбиталей одинаковой симметрии типа a_1 при возмущении — деформации линейной структуры:



Как и в линейной структуре, p_z -АО центрального атома не имеет подходящих по симметрии партнеров и остается несвязывающей орбиталью и в угловой молекуле. Орбиталь σ_g несколько стабилизируется при угловом искажении.

Рассмотрение относительного расположения уровней МО (см. рис. 10.2) позволяет связать структуру молекулы AH_2 с числом электронов на ее валентных орбиталях. Так, для иона H_3^+ , получающегося при экзотермической реакции $\text{H}_2 + \text{H}^+$ и обладающего всего двумя электронами, теория предсказывает угловую структуру. Два электрона заполняют МО $1a_1$, уровень которой несколько ниже уровня в линейной структуре. Этот вывод согласуется с экспериментом.

Молекула BeH_2 с четырьмя электронами в валентной оболочке должна иметь линейную структуру. Однако для шестизлектронных трехатомных молекул следует ожидать угловой конфигурации связей вследствие значительной стабилизации уровня $2a_1$. Действительно, метилен CH_2 , в согласии с наиболее точными экспериментальными данными и неэмпирическими расчетами (см. рис. 5.9), имеет угловую структуру. Такой же структурой с валентным углом $\sim 120^\circ$ обладает ион NH_2^+ .

Восьмизлектронные молекулы, в частности H_2O , обладают, в согласии с предсказанием качественной теории МО, угловой конфигурацией связей. В молекуле H_2O восемь валентных электронов заполняют все четыре нижние МО (см. рис. 10.2). Такая электронная конфигурация молекулы сильно отличается от предсказываемой теорией гибридизации АО. Согласно последней, в молекуле воды обе неподеленные электронные пары совершенно равноценны. Распределение же электронов согласно схеме уровней МО на рис. 10.2 обнаруживает только один несвязывающий уровень, который может быть занят лишь одной неподеленной электронной парой.

Анализ фотоэлектронного спектра молекулы воды полностью согласуется с такой электронной структурой. Первый потенциал ионизации (12,62 эВ) соответствует несвязывающей МО электронной пары кислорода $1b_1$. Два следующих пика в фотоэлектронном спектре ($I_2 = 13,8$ эВ, $I_3 = 17,2$ эВ) обладают тонкой колебательной структурой, характерной для орбиталей, локализованных на связях. Они относятся к орбиталям $2a_1$ и $1b_2$ соответственно. Наиболее низко расположенный уровень МО валентных электронов $1a_1$ ($I_4 = 32,6$ эВ) содержит лишь небольшую примесь $1s$ -АО водородных атомов и фактически является второй неподеленной электронной парой, локализованной на $2s$ -АО кислородного атома. Рассмотренные отнесения иллюстрируются на рис. 10.3, на котором представлен фотоэлектронный спектр воды.

Величина валентного угла $\text{H}-\text{A}-\text{H}$ существенно зависит от электроотрицательности центрального атома. При ее понижении

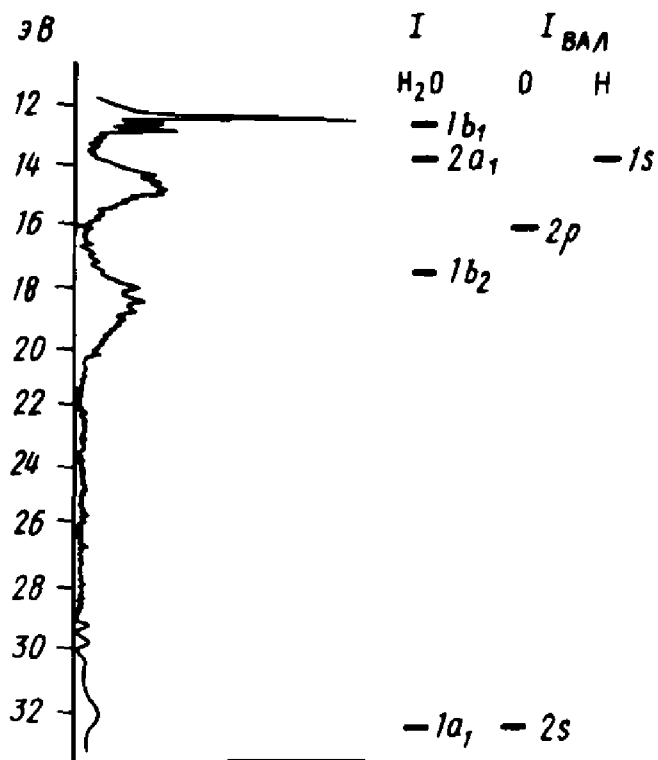


Рис. 10.3. Фотоэлектронный спектр молекулы воды и потенциалы ионизации МО воды (I) и атомов Н и О ($I_{\text{вал}}$)

энергетический уровень $1\pi_x(p)$ -орбитали этого атома повышается и, следовательно, уменьшается энергетическая щель между смешивающимися по схеме (10.1) орбиталями симметрии a_1 . В соответствии с соотношениями теории орбитальных взаимодействий (9.7) и (9.8) это ведет к увеличению стабилизации $2a_1$ -орбитали, т. е. уменьшению валентного угла (см. рис. 10.2). Действительно, приводимые ниже данные экспериментального определения геометрии изоэлектронных гидридов, содержащих в валентной оболочке по 8 электронов, подтверждают общее правило: чем ниже электроотрицательность центрального

атома, тем меньше валентный угол H—A—H :

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2F^+	H_2O	H_2N^-
$104,5^\circ$	92°	$90,6^\circ$	$90,3^\circ$	$118,1^\circ$	$104,5^\circ$	104°

Для молекул типа AX_2 , в которых атом X — элемент второго или третьего периодов, имеющий валентную оболочку sp -типа, диаграммы Уолша качественно близки к рассмотренной для случая AH_2 . Основные эффекты понятны, если рассматривать только электроны σ -связей A—X , образуемых p -орбиталями X вместо s -орбиталей атома Н в AH_2 . Определяющим фактором при выборе линейной или угловой геометрии молекулы является также кривизна энергетического уровня высшей занятой МО $2a_1$ -типа. Как правило, понижение уровня этой орбитали более значительно, чем дестабилизация орбитали $1b_2$ при угловом искажении. В результате молекулы с двумя электронными парами, как, например, BeCl_2 , имеют линейное строение, тогда как для молекул с тремя и четырьмя электронными парами (CF_2 , OF_2) реализуется угловая структура.

Задача 10.2. Построить полную диаграмму Уолша для молекул типа AX_2 (А и X — элементы второго периода).

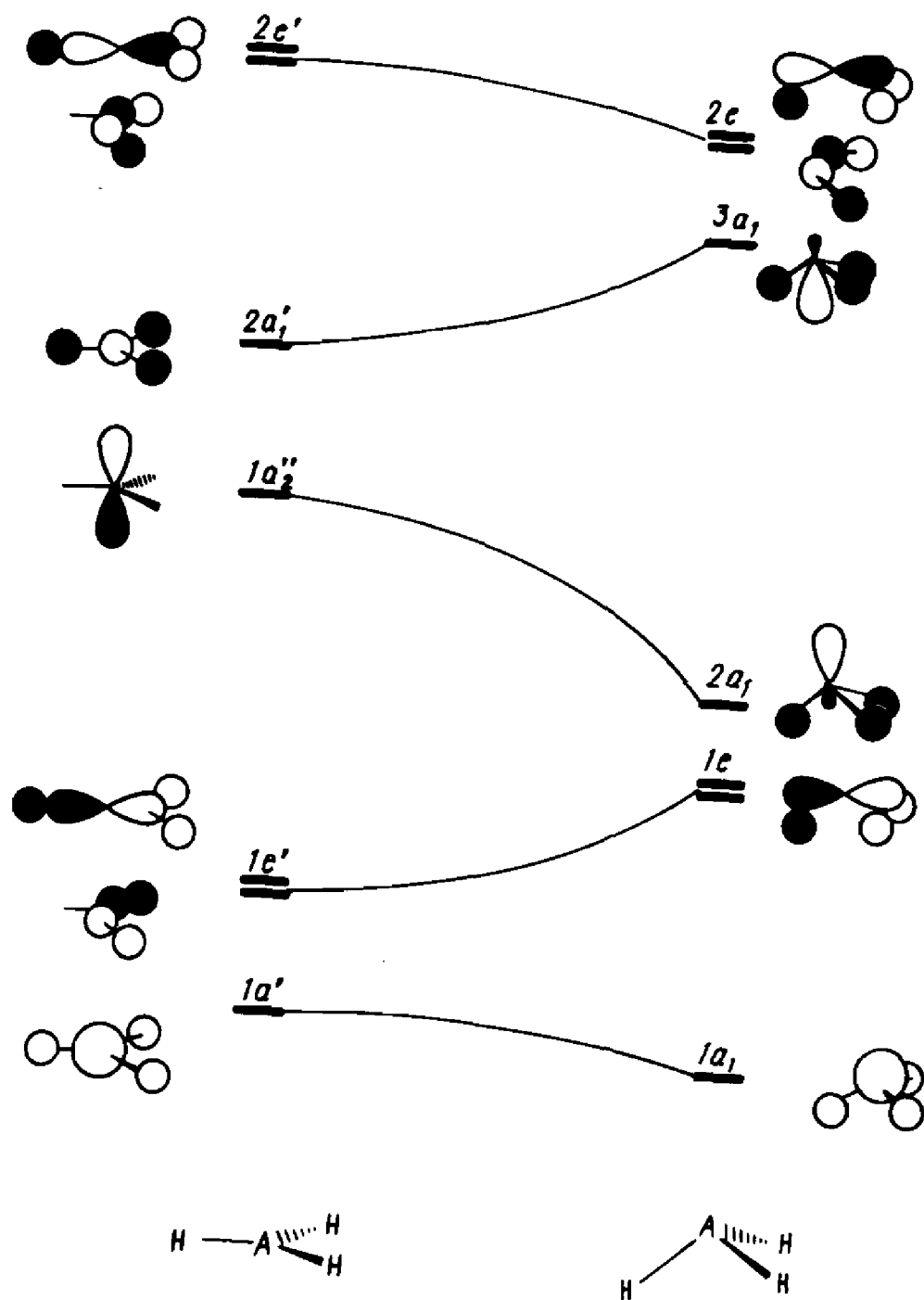


Рис. 10.4. Диаграмма Уолша для молекул NH_3 . Корреляция МО плоской D_{3h} и пирамидальной C_{3v} структур

10.1.2. AH_3^- и AX_3 -системы

Диаграмма Уолша для молекул AH_3 показана на рис. 10.4. МО плоской молекулы AH_3 производятся при помощи соотношений (9.21), (9.22) или по схеме (см. разд. 9.2).

При пирамидализации интеграл перекрывания между орбиталями H_3 и p_x, p_y -АО центрального атома уменьшается, в результате

чего орбитали $1e$ -типа дестабилизируются, а $2e$ -типа стабилизируются подобно орбиталям b_2 в молекулах AH_2 при угловом искажении. Пирамидализация ведет к сильному смешиванию орбиталей $2a_1$ и $3a_1$ (в D_{3h} -форме эти МО имеют различную симметрию, но при искажении приобретают a_1 -симметрию). Поведение этих орбиталей аналогично взаимодействию a_1 -орбиталей в молекулах AH_2 [см. (10.1)]. Размещая электроны на МО плоской и пирамидализованной структур AH_3 , нетрудно заключить, что для шестизлектронного гидрида BH_3 следует ожидать плоской структуры, а для восьмизлектронной молекулы NH_3 , где в пирамидальной форме сильно стабилизирована высшая заполненная МО $2a_1$, предпочтительна пирамидальная форма.

Рассмотрим радикал CH_3 . В этом радикале дестабилизация двух полностью заполненных электронами орбиталей $1e$ уравновешена стабилизацией заполненной лишь одним электроном орбитали $2a_1$. Радикал имеет плоскую структуру, но в его инфракрасном спектре присутствует низкочастотное колебание a_2 -симметрии, приводящее к динамическому переходу между D_{3h} - и C_{3v} -формами.

При рассмотрении молекул AX_3 (где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), как и в случае молекул AX_2 , можно пользоваться диаграммой Уолша для молекул AH_3 , считая все валентные электроны атома A и только по одному от каждого атома галогена. Таким образом, шестизлектронные галогениды AlCl_3 , BF_3 должны быть плоскими, а восьмизлектронные молекулы и ионы NF_3 , SnCl_3^- , SF_3^+ — пирамидальными.

Задача 10.3. Десятиэлектронные молекулы и ионы типа AX_3 , ClF_3 , SeCl_3^- , XeF_3^+ имеют плоскую Т-образную структуру. Объясните эти данные, построив корреляционную диаграмму $D_{3h} - C_{2v}$ -структур.

10.1.3. AH_4 -системы

Для тетракоординированных систем, простейшими представителями которых служат гидриды AH_4 , наиболее важны две принципиальные геометрические формы: тетраэдрическая и плоская. Удобно построить МО плоской молекулы (см. разд. 9.2), а затем, дефор-

мируя плоскую структуру, рассмотреть, как реагируют на эту деформацию энергетические уровни и форма отдельных МО:



Корреляционная диаграмма МО для систем AH_4 показана на рис. 10.5.

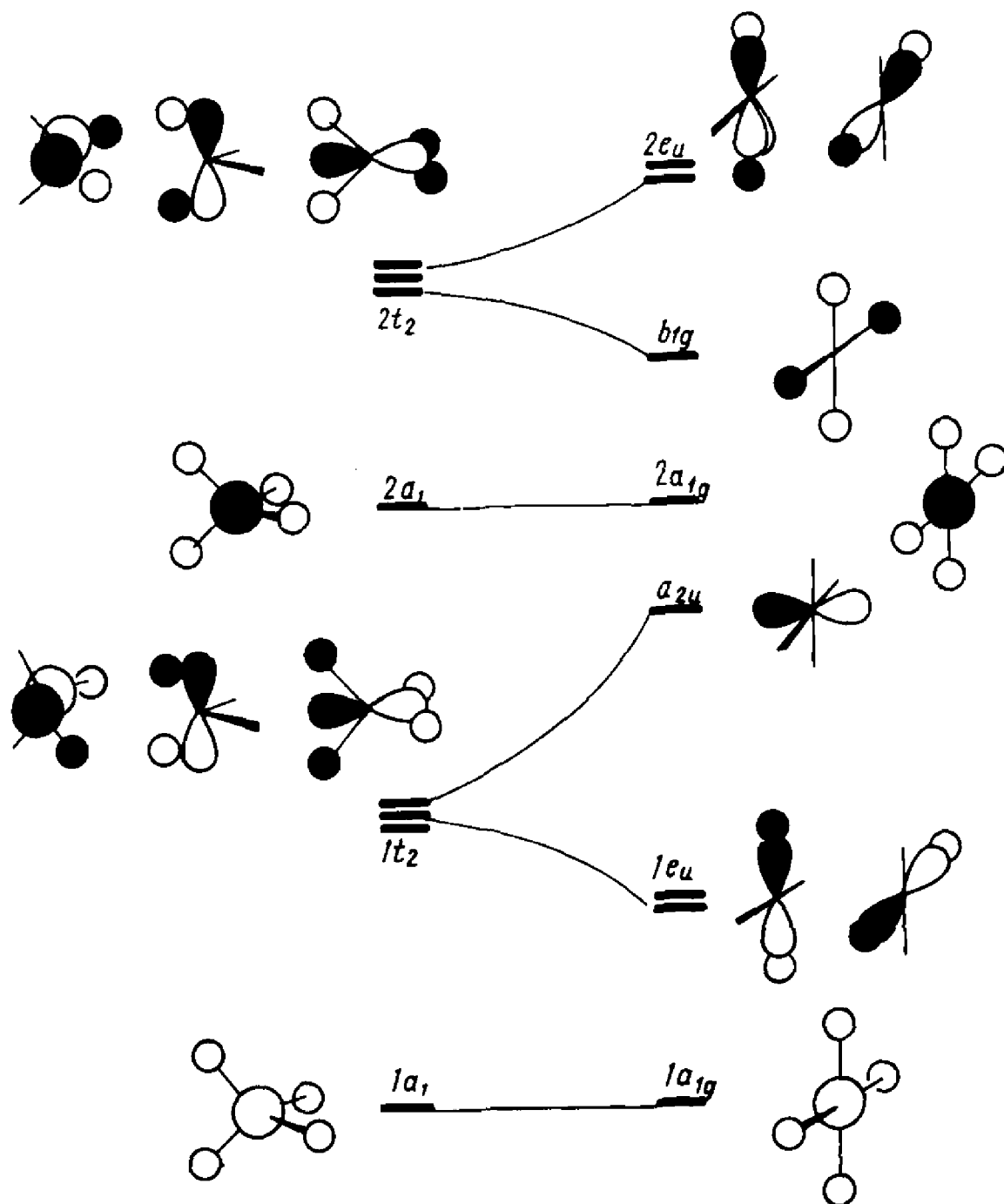


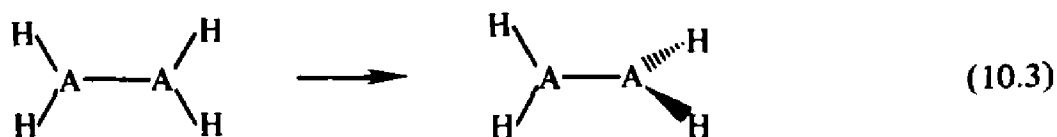
Рис. 10.5. Диаграмма Уолша для $T_d \rightarrow D_{4h}$ искажения молекул AH_4

Для двух орбиталей $1t_2$ группы деформация $T_d \rightarrow D_{4h}$ приводит к понижению энергетического уровня, так как связана с увеличением интеграла перекрывания между $1s$ -АО атомов водорода и p -АО центрального атома. Однако третья орбиталь из этой группы резко дестабилизируется, так как, по условиям симметрии, p_x -АО центрального атома в D_{4h} -структуре молекулы АН_4 не перекрывается с орбиталями атомов водорода. Дестабилизация a_{2u} -МО в восьмиэлектронных гидридах, важнейшим представителем которых является молекула метана, — это главная причина неустойчивости плоских конфигураций этих соединений. Точные расчеты дают для молекулы метана разность энергий между тетраэдрической и плоской формами ~ 650 кДж/моль. Если учесть, что энергия разрыва связи C—H в метане составляет 435 кДж/моль, становится понятной невозможность внутримолекулярной изомеризации (10.2) для молекулы метана.

Можно предположить, что плоский гидрид АН_4 реализуется в шестиэлектронной системе, например в случае иона CH_4^{2+} . Однако дикатион метана неустойчив и распадается по схеме $\text{CH}_4^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$. Чтобы стабилизировать плоскую структуру восьмиэлектронной молекулы АН_4 , необходимо стабилизировать a_{2u} -орбиталь, что достигается при ее смешивании с незаполненными и подходящими по симметрии АО заместителей. Наиболее подходящими заместителями являются Li , ВН_2 . Действительно, как показывают весьма строгие неэмпирические расчеты, например для молекулы CH_2Li_2 , плоская структура более предпочтительна, чем тетраэдрическая.

10.1.4. $\text{A}_2\text{Н}_4$ -системы

Диаграммы Уолша — удобное средство для анализа влияния структурных изменений и в более сложных молекулярных системах, чем АН_n и АХ_n . Рассмотрим, как скажется вращение относительно центральной связи А—А в молекулах типа $\text{A}_2\text{Н}_4$:



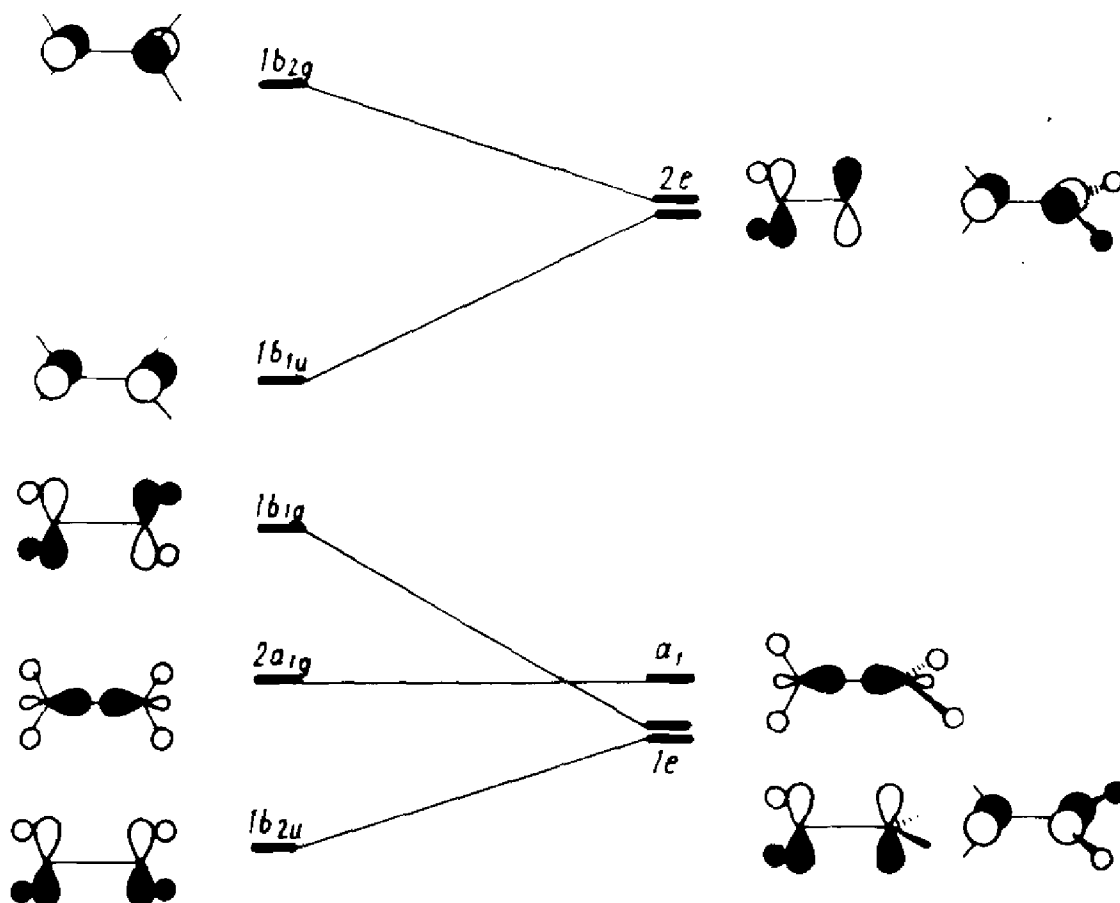


Рис. 10.6. Диаграмма Уолша для $D_{2h} \rightarrow D_{2d}$ искажений структур типа A_2H_4

МО типичной молекулы A_2H_4 этилена ($A=C$) были построены ранее (см. рис. 9.6). На рис. 10.6 показана корреляция орбиталей плоской D_{2h} -структуры с орбиталями D_{2d} -формы. Для молекулы этилена, содержащей 12 валентных электронов, высшей заполненной МО является $1b_{1u}$ -МО π -типа, и устойчивость этилена в плоской D_{2h} -структуре обусловлена тем, что деформация в D_{2d} -форму ведет к резкому повышению энергетического уровня этой МО. Здесь еще раз надо подчеркнуть определяющую роль поведения энергетического уровня высшей заполненной МО при геометрической деформации для выбора устойчивой структуры.

Для молекулы диборана (4) B_2H_4 число валентных электронов на два меньше, чем для этилена, и орбиталь $1b_{1u}$ в плоской D_{2h} -форме не заполнена. В результате, как видно из корреляционной диаграммы рис. 10.6, $(1e)^4 (a_1)^2$ -электронная конфигурация D_{2d} -формы должна быть выгоднее, чем $(1b_{2u})^2 (2a_g)^2 (1b_{1g})^2$ -конфигурация D_{2h} -формы.

Хотя диборан (4) пока не получен экспериментально, имеющиеся достаточно строгие неэмпирические расчеты с использованием базиса типа $DZ+P$ свидетельствуют об энергетической предпочтительности (45 кДж/моль) D_{2h} -структуры по сравнению с D_{2h} -формой. Более того, последняя вообще не соответствует точке минимума на ППЭ B_2H_4 . Для B_2Cl_4 и B_2Br_4 в газовой и жидкой фазах экспериментально установлена структура D_{2h} -типа, однако молекула B_2F_4 устойчива в D_{2h} -форме. Причина этого состоит, очевидно, в том, что благодаря сильным π -донорным свойствам фтора свободная МО $1b_{1u}$ вовлекается в общую π -систему молекулы.

Сходная ситуация возникает в случае молекулы гидразина N_2H_4 , имеющей уже на два электрона больше, чем молекула этилена. Эти два электрона должны занять антисвязывающую π^* МО ($1b_{2g}$ на рис. 9.6 и 10.6). Из схемы уровней на рис. 10.6 очевидна предпочтительность структуры D_{2h} -типа. На самом деле показано, что угол поворота по связи N—N составляет $\sim 90^\circ$. Дополнительным стабилизирующим фактором служит пирамидализация связей при атоме азота в этой форме.

Хорошая прогностическая способность анализа геометрии соединений непереходных элементов, основанного на применении диаграмм Уолша, подтверждена большим объемом данных неэмпирических расчетов (см. гл. 7) зависимостей энергетических уровней МО от валентных углов для многих десятков молекул типа AX_2 , AX_3 и др. Ключ к пониманию правомерности представлений Уолша состоит в обосновании того, что зависимость суммы орбитальных энергий валентных электронов $\sum_i^{\text{вал}} \varepsilon_i$ от валентного угла имеет минимум в той же области, что и полная энергия (4.60), а производная $\frac{\partial}{\partial \theta} \sum_i^{\text{вал}} \varepsilon_i$ имеет тот же знак, что $\frac{\partial E}{\partial \theta}$.

Доказательство этих условий в общем виде невозможно, но для ряда конкретных молекул и ионов соблюдение этого требования проверено прямыми расчетами. Исключение часто составляют соединения с ионными связями, тогда как для молекул с равномерным распределением электронной плотности указанные условия всегда выполняются.

Поскольку только правильный знак $\frac{\partial}{\partial \theta} \sum_i^{\text{вал}} \varepsilon_i$ требуется для предсказания геометрии, многие приближенные методы квантовой химии и, в частности, весьма упрощенный расширенный метод Хюккеля (см. гл. 7) дают весьма удовлетворительные результаты.

10.2. ТЕОРИЯ ГИБРИДИЗАЦИИ

В качественной теории МО получаемые в результате приближенных решений уравнения Шрёдингера молекулярные орбитали многоатомных молекул являются в общем случае многоцентровыми функциями — линейными комбинациями АО нескольких атомных центров. Такое описание не связано прямо с понятием химической связи в структурной теории, где связь представляет собой локальное свойство, относящееся к двум соседним атомам. Можно преобразовать атомные орбитали таким образом, чтобы придать им направленность, характерную для конфигурации образуемых данным атомом химических связей, и на основе этих новых (гибридных) АО подойти к описанию и прогнозированию геометрии молекул. Представления о гибридизации атомных орбиталей были введены в 30-х годах нашего столетия Л. Полингом*. Понятие о гибридизации орбиталей тесно связано с понятием о локализованных МО.

10.2.1. Локализованные молекулярные орбитали

Делокализованные по многим центрам молекулы МО, полученные в результате решения уравнений Рутаана (4.62), называемые каноническими МО, можно преобразовать к другому виду МО, локализованных на определенных связях (или фрагментах) молекулы. Такие МО называют локализованными и обозначают как ЛМО.

Если молекула содержит N электронов, размещенных на $n = N/2$ дважды заполненных МО, ее полная волновая функция может быть записана в виде определителя:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \dots & \varphi_n(1)\alpha(1) & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \varphi_n(2)\alpha(2) & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(N)\alpha(N) & \varphi_1(N)\beta(N) & \dots & \varphi_n(N)\alpha(N) & \varphi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix}. \quad (10.4)$$

В. Фок еще в 1930 г. в первой статье по теории атома, где вводилась антисимметризованная волновая функция (10.4), отметил, что не только МО $\varphi_1, \dots, \varphi_n$ можно использовать в данном

*Лайнус Карл Полинг (род. 1901 г.) — выдающийся американский химик, один из немногих ученых, которому была дважды присуждена Нобелевская премия (1954 г. — по химии, 1962 г. — премия Мира). Л. Полингу (1970) была присуждена Ленинская премия за укрепление мира между народами. Один из создателей метода ВС, теории гибридизации, концепции резонанса, электроотрицательности и др. Внес огромный вклад в создание молекулярной биологии (спиральное строение полипептидной цепи, существование гемоглобина S и т. д.). На русский язык переведены его книги: «Не бывать войне», «Природа химической связи», «Общая химия» и др.

определителе. Значение полной волновой функции Ψ будет оставаться неизменным, если подвергнуть канонические МО φ_i линейному ортогональному (унитарному) преобразованию. Последнее должно отвечать условию

$$\lambda_i = \sum_j T_{ij} \varphi_j, \quad (10.5)$$

где λ_i — новые МО; T_{ij} — элементы матрицы, для которой

$$|T_{ij}|^2 = 1. \quad (10.6)$$

Задача 10.4. Пусть $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(1) \varphi_2(2) - \varphi_2(1) \varphi_1(2)]$. Про-

верить унитарность преобразования и найти новые λ с $T = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$.

Конечно, существует множество унитарных преобразований, но нас интересуют такие, которые позволят осуществить идею локализации МО, сосредоточения их на химических связях или отдельных участках молекулы. Это возможно сделать, наложив дополнительные требования. Для МО естественно потребовать (Дж. Леннард-Джонс, С. Эдмистон, К. Рюденберг), чтобы критерием максимальной локализации было условие минимального взаимодействия (отталкивания) всех электронных пар в молекуле. Для двух электронов на орбиталях λ_i и λ_j это взаимодействие определяется как

$$\iint \lambda_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \lambda_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \lambda_i^2 | \lambda_j^2 \rangle, \quad (10.7)$$

а для всех пар электронов — как

$$\sum_{i < j} \langle \lambda_i^2 | \lambda_j^2 \rangle. \quad (10.8)$$

Таким образом, условием максимальной локализации является минимальность выражения (10.8). Локализованные орбитали занимают наименьший объем в пространстве; следовательно, взаимодействие двух электронов, находящихся на одной и той же ЛМО, максимально.

Обменное взаимодействие между различными ЛМО должно быть минимально. Локализованные МО двухатомных гомоядерных

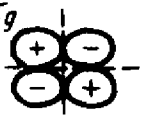
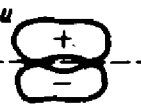
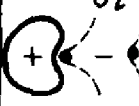
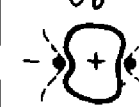
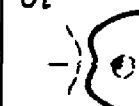
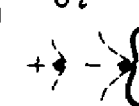
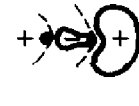
Канонич. МО	Локализованное МО				
	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=5$	$n=7$
$1\pi_g$ 					tl 
$1\pi_u$ 				σ_l 	
$3\sigma_g$ 			σ_l 	tb 	σ_b 
$2\sigma_u$ 		σ_l' 	σ_b 		
$2\sigma_g$ 	σ_b 	σ_l' 	σ_l' 	σ_l' 	tl' 

Рис. 10.7. Схематический вид занятых электронами канонических МО и им соответствующих локализованных МО в гомоядерных двухатомных молекулах: номер дважды занятых электронами валентных МО обозначен n . Из двух $1\pi_g$ и $1\pi_u$ МО показано только по одной, а также из каждой трех t_b , t_e - и t_g -орбиталей показано по одной

молекул показаны на рис. 10.7, где они сопоставлены каноническими МО (см. разд. 4.6).

Для молекул с двумя валентными электронами вид ЛМО мало отличается от канонического типа. Для четырехэлектронных молекул вместо σ -связывающей и σ -антисвязывающей канонических МО возникают две эквивалентные ЛМО, форма которых соответствует орбиталям неподеленных электронных пар каждого атома. Они обозначаются σ_l и σ_l' . Вид ЛМО хорошо объясняет неустойчивость или вообще отсутствие связи в таких молекулах, как Be_2 . Связывающая ЛМО σ -типа возникает в шестиэлектронной молекуле (рис. 10.7 — σ_b). Электронная конфигурация 10-электронных молекул в формализме ЛМО представлена двумя несвязывающими орбиталями неподеленных электронных пар σ_l и σ_l' и тремя эквивалентными связывающими ЛМО tb . Напомним, что при использовании канонических МО тройная связь в молекуле азота определяется $(3\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4$ -электронной конфигурацией, т. е. включает одну σ -

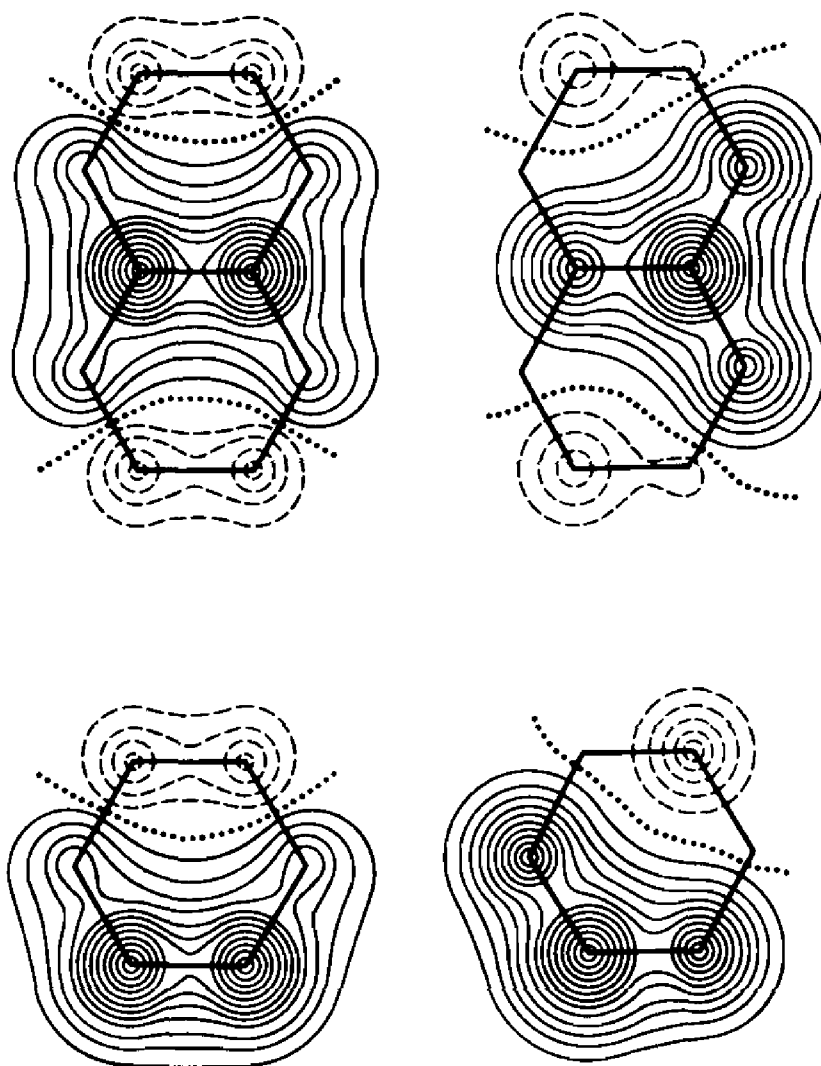


Рис. 10.9. Вид локализованных π -МО для молекул бензола и нафталина: непрерывные контурные линии — положительные части МО, а пунктирные — отрицательные части МО, точками показаны узловые линии МО

Некоторая часть электронной плотности этой орбитали находится и на двух соседних атомах. Для ряда молекул, таких, как азулен, антрацен, нафтицен, пирен и др., определенный набор ЛМО нельзя отнести к соответствующей резонансной структуре. В таких молекулах реализуются трехцентровые ЛМО.

10.2.2. ЛМО и концепция гибридизации атомных орбиталей

Рассмотрим переход от канонических МО метана к его ЛМО. Выбрав систему координат таким образом, как показано на рис. 10.10, и проведя прямой расчет по методу ЛКАО МО, получим следующую систему уравнений для нахождения энергий и МО валентных электронов. Обозначения H_a , H_b и т. д. введены для $1s$ -функции соответствующего водородного атома:

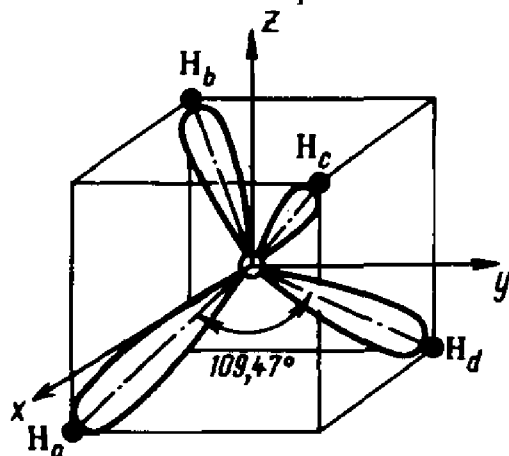
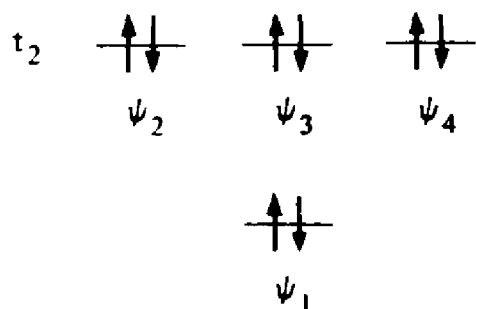


Рис. 10.10. Пространственное расположение sp^3 -гибридных орбиталей молекулы метана

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= A(2s) + B(H_a + H_b + H_c + H_d), \\
 \Psi_2 &= A(2p_x) + B(H_a + H_b - H_c - H_d), \\
 \Psi_3 &= A(2p_y) + B(H_a - H_b - H_c + H_d), \\
 \Psi_4 &= A(2p_z) + B(H_a - H_b + H_c - H_d).
 \end{aligned}
 \quad (10.9)$$

Трехкратное вырождение орбиталей типа t_2 обусловлено тетраэдрической симметрией молекулы. Данные фотоэлектронной спектроскопии подтверждают наличие двух энергетических уровней в молекуле: первый потенциал ионизации (13,2 эВ) соответствует отрыву электрона с одной из t_2 -орбиталей, а второй (22,1 эВ) — с орбитали Ψ_1 .

Канонические МО полностью делокализованы, как видно из соотношений (10.9), по всем атомам водорода в молекуле и не центрированы на отдельных связях С—Н. Используя минимальность соотношения (10.8), можно перейти к ЛМО метана. Они представлены в табл. 10.1.

Таблица 10.1. Локализованные МО молекулы метана

Атом	АО	$\lambda_1(\text{CH}_1)$	$\lambda_2(\text{CH}_2)$	$\lambda_3(\text{CH}_3)$	$\lambda_4(\text{CH}_4)$
C	$2s$	0,4089	0,4089	-0,4089	0,4089
	$2p_x$	0	0,5693	+0,5693	0
	$2p_y$	0,6446	-0,3337	0,3337	0
	$2p_z$	0,2356	-0,2362	0,2362	0,7079
H ₁	$1s$	0,5758	0	0	0
H ₂	$1s$	0	0,5758	0	0
H ₃	$1s$	0	0	-0,5758	0
H ₄	$1s$	0	0	0	0,5758

Сравнивая ЛМО из табл. 10.1 с каноническими МО (10.9), можно видеть, что в отличие от последних каждая из ЛМО является только двухцентровой, т. е. четко локализована на соответствующей связи С—Н. Этот результат прямо соответствует идее двухцентровой химической связи. Однако в образовании такой связи между сосед-

ними атомами водорода и углерода участвует несколько различных АО углерода. Удобно заменить набор нескольких АО углерода одной орбиталью смешанного (или гибридного) типа, построенной как линейная комбинация тех его АО, которые включаются в соответствующую ЛМО λ :

$$\lambda_i = A_i (\varphi_c)_i + B_i H_i, \quad (10.10)$$

где

$$(\varphi_c)_i = a_i (s) + b_i (p_x) + c_i (p_y) + d_i (p_z). \quad (10.11)$$

Учитывая ортогональность АО, можно определить вклад каждого типа АО углерода в его гибридную АО φ_c как

$$x_s = \frac{a_i^2}{a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2}; \quad x_p = \frac{b_i^2 + c_i^2 + d_i^2}{a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2}. \quad (10.12)$$

Рассчитаем величины x_s и x_p для λ_4 -ЛМО метана. Они равны соответственно 0,25 и 0,75. Введя обозначение $\mu^2 = \frac{x_p}{x_s}$ и проводя операцию нормировки, перепишем

$$(\varphi_c)_i = N (s + \mu p_i). \quad (10.13)$$

Для λ_4 $\mu = \sqrt{3}$ и соответствующая гибридная АО

$$\varphi_c = \frac{1}{2} (s + \sqrt{3} p_z). \quad (10.14)$$

Такая гибридная АО обозначается как $s^{1/4} p^{3/4}$ (дроби означают квадраты коэффициентов, т. е. вклады АО) или sp^3 -орбиталь. Графически sp^3 -гибридная орбиталь углеродного атома показана на рис. 10.11. К такому же виду в результате преобразований (10.13), (10.14) приводятся и ЛМО $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Если выделить гибридные орбитали атома углерода из ЛМО этана, пропана и других насыщенных углеводородов, то в них вклад p -функций также будет примерно в три раза больше вклада s -функций, т. е. гибридные орбитали углеродных атомов также отвечают sp^3 -типу. Это говорит о возможности перенесения (трансферабельности) полученных волновых функций гибридных орбиталей углерода от одной насыщенной молекулы к другой.

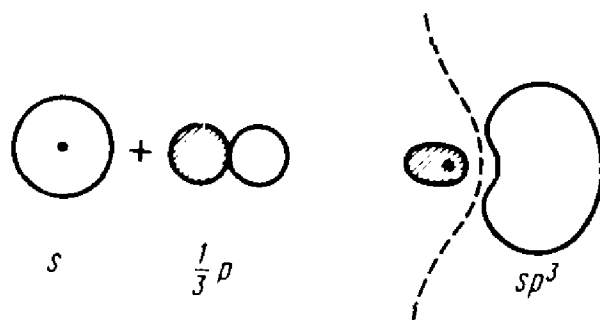
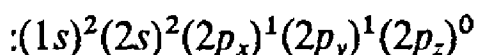


Рис. 10.11. Углеродная sp^3 -гибридная орбиталь. Пунктиром показана узловая линия

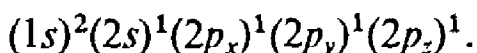
10.2.3. Гибридизация и пространственная направленность химических связей

Как видно из рис. 10.11, гибридная АО отличается от водородоподобных АО значительным концентрированием электронной плотности в определенном направлении пространства. Естественно полагать, что именно в этих направлениях будут возникать химические связи при перекрывании электронных облаков орбиталей, образующих связь атомов. В обобщенной форме эта идея известна как *принцип максимального перекрывания*: наиболее прочные химические связи образуются в направлении наибольшего перекрывания орбиталей атомов. Таким образом, определив относительную ориентацию гибридных АО атома, можно установить направление образуемых ими связей. Проследим за тем, как представления о гибридизации АО позволяют описать геометрическую форму молекул. Полезно при этом также рассмотреть, как можно подойти к концепции гибридизации с чисто качественных позиций (Л. Полинг, Дж. Слэтер).

Вернемся опять к молекуле метана CH_4 . Известно, что эта молекула имеет тетраэдрическую структуру, все четыре связи C—H в ней равноценны, а атом углерода проявляет валентность, равную четырем. Для этого необходимо перейти от электронной конфигурации основного состояния



с двумя неспаренными электронами к возбужденной



Такое возбуждение допускается правилами отбора (см. разд. 3.9) и требует затраты энергии ~ 402 кДж/моль, которая компенсируется затем при образовании двух дополнительных связей C—H (энергия каждой из которых составляет 435 кДж/моль). Однако четыре связи, которые теперь способен образовать углеродный атом, должны быть неравноценны, так как три из них осуществляются АО p -типа, а одна — s -типа.

Для того чтобы все связи C—H были эквивалентны, необходима эквивалентность атомных орбиталей углерода. Этого можно достигнуть, представив валентные АО углерода не как чистые s - и p -функции, а как их линейные комбинации:

$$\begin{aligned} te_1 &= a_1s + b_1p_x + c_1p_y + d_1p_z, \\ te_2 &= a_2s + b_2p_x + c_2p_y + d_2p_z, \\ te_3 &= a_3s + b_3p_x + c_3p_y + d_3p_z, \\ te_4 &= a_4s + b_4p_x + c_4p_y + d_4p_z. \end{aligned} \tag{10.15}$$

Гибридные АО должны быть нормированы и ортогональны, т. е.

$$\int (a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z) (a_j s + b_j p_x + c_j p_y + d_j p_z) dt = \delta_{ij}, \quad (10.16)$$

что, учитывая ортонормированность АО, ведет к следующей системе уравнений для коэффициентов при АО:

$$\begin{aligned} a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + d_i^2 &= 1, \\ a_i a_j + b_i b_j + c_i c_j + d_i d_j &= 0 \quad (i \neq j), \\ i, j &= 1, 2, 3, 4. \end{aligned} \quad (10.17)$$

Система (10.17) содержит четыре нормировочных уравнения и шесть условий ортогональности, т. е. всего 10 уравнений при 16 неизвестных. Поэтому шесть коэффициентов можно установить произвольно. Выбор трех из них ведет просто к разным ориентациям всей системы гибридных функций в пространстве. Поэтому фактически вполне произвольно можно задать лишь три параметра.

Оказывается при этом, что существует лишь три способа задания произвольных параметров, которые приводят к получению эквивалентных (т. е. содержащих одинаковые вклады s - и p -функций) гибридных АО.

Первый способ. $a_1 = b_1 = c_1 = d_1$. Решая уравнения (10.17) при этих условиях, получим

$$\begin{aligned} te_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z), \\ te_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z), \\ te_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z), \\ te_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \quad (10.18)$$

Орбитали (10.18) относятся к $s^{1/4} p^{3/4}$ - или sp^3 -типу. Их называют также *тетрагональными (te) орбиталями*, так как они направлены (см. рис. 10.10) к вершинам правильного тетраэдра. Гибридные АО в силу их четко выраженной направленности можно отождествлять с векторами, ориентация которых в декартовой системе координат определена значениями коэффициентов при АО p_x , p_y , p_z . Углы между направлениями гибридных АО вычисляют как углы между векторами. Простой расчет показывает, что угол между осями любых двух sp^3 -гибридных АО составляет $109^\circ 28'$, как в правильном тетраэдре:

$$\cos \theta(te_1, te_2) = \frac{1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1}{\sqrt{3} \cdot \sqrt{3}} = -\frac{1}{3}, \quad \theta = 109^\circ 28'.$$

Задача 10.5. Гибридные функции (10.18) отличаются от соответствующей гибридной АО, полученной методом МО (10.14). Это связано с различной ориентацией гибридных орбиталей относительно осей координат. Гибридная орбиталь (10.14) была направлена вдоль одной из осей (ось z). Показать, что если на рис. 10.10 ось z совместить с направлением одной из гибридных орбиталей, то орбиталь te_1 будет иметь вид (10.14).

Второй способ. $a_1 = b_1 = c_1; d_1 = 0$. Такой способ задания произвольно варьируемых параметров приводит к трем эквивалентным гибридным АО $s^{1/3} p^{2/3}$ - или sp^2 -типа, называемым также *тригональными (tr) орбиталями*:

$$\begin{aligned} tr_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_x), \\ tr_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{\sqrt{2}}{2} p_x + \frac{\sqrt{6}}{2} p_y \right), \\ tr_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(s - \frac{\sqrt{2}}{2} p_x - \frac{\sqrt{6}}{2} p_y \right), \\ \chi_4 &= p_z. \end{aligned} \tag{10.19}$$

Гибридные sp^2 -орбитали лежат в одной плоскости и направлены под углом 120° друг к другу. Форма sp^2 -АО похожа на форму sp^3 -орбиталей, но sp^2 -АО более сжаты и вытянуты (рис. 10.12). Образующие ими связи должны быть, согласно принципу максимального перекрывания, более прочными.

Задача 10.6. Рассчитать угол между осями sp^2 -гибридных АО и преобразовать орбитали (10.19) так, чтобы одна из них была направлена по оси y .

Третий способ. $a_1 = b_1; c_1 = d_1 = 0$. Эти условия ведут к двум эквивалентным гибридным АО $s^{1/2} p^{1/2}$ - или sp -типа, называемым также *диагональными (di) орбиталями*, так как они направлены диаметрально противоположно друг другу (см. рис. 10.12):

$$\begin{aligned} di_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s + p_x), \\ di_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (s - p_x), \\ \chi_3 &= p_y, \\ \chi_4 &= p_z. \end{aligned} \tag{10.20}$$

Таким образом, мы получили три типа эквивалентных гибридных орбиталей, образуемых АО s - и p -типа. Следует ясно осознавать, что гибридизация орбиталей не является каким-либо реальным физическим эффектом, действительно включающим возбуждение электронов с $s \rightarrow p$ -переходами. Это лишь удобный математический прием, позволяющий без прямых вычислений достаточно надежно воспроизвести форму ЛМО сложной молекулы в тех случаях, когда эта ЛМО хорошо локализована на связи. Направленность гибридных АО дает ключ к пониманию геометрической формы молекул, а также ряда их важных стереохимических особенностей. Рассмотрим несколько характерных примеров.

На рис. 10.13 показана схема перекрывания орбиталей, ведущего к образованию связей в молекулах насыщенных углеводородов. Перекрывание sp^3 -гибридных АО по связям C—C ведет к формированию ЛМО σ -типа, т. е. симметричных относительно связевой оси. Таким образом, вращения вокруг этой оси ограничены лишь за счет дальних взаимодействий электронов на орбиталях связей C—H. Действительно, энергетические барьеры вращения по ординарным связям малы. В этане, где барьер определен наиболее точно (11,9 кДж/моль) и соответствует разности энергий стабильной антиперипланарной I и наименее устойчивой синперипланарной II конформации,

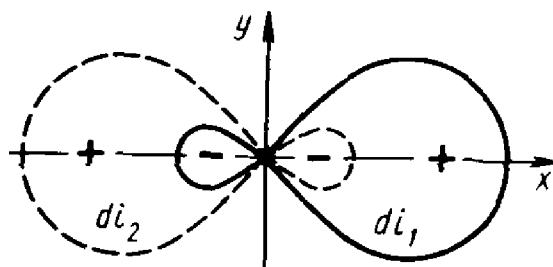


Рис. 10.12. sp -Гибридные орбитали

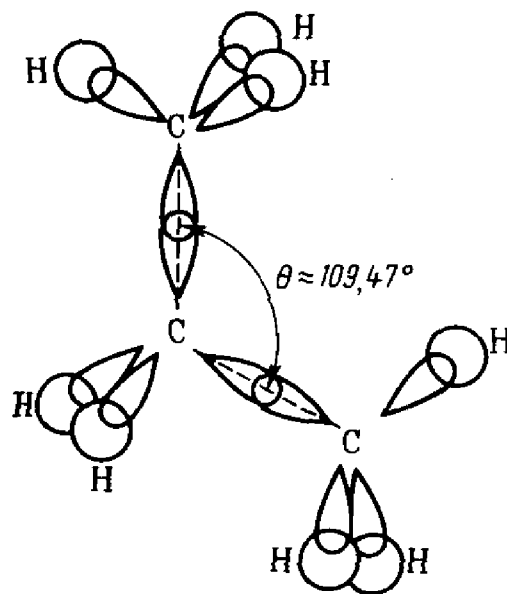
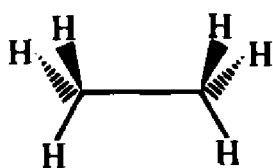
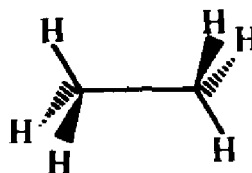


Рис. 10.13. Образование связей sp^3 -гибридными АО углерода в молекуле пропана



I



II

В этилене каждый углеродный атом имеет всего трех соседей и для образования σ -связей с ними использует три эквивалентные sp^2 -гибридные АО типа (10.19). Негибридные p_z -АО двух

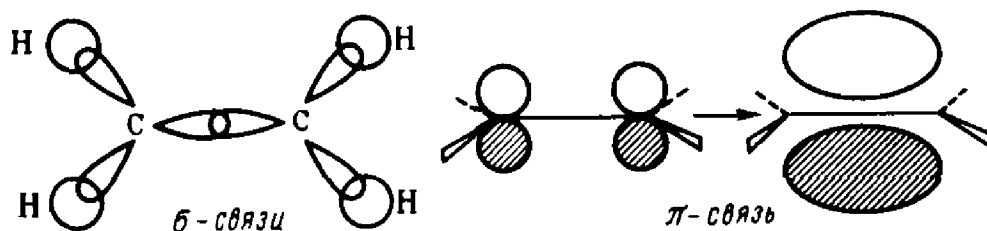


Рис. 10.14. Молекулярные орбитали молекулы этилена

атомов приводят к возникновению π -МО. Образование кратной связи иллюстрирует рис. 10.14. Важная отличительная особенность соединений с π -связями — жесткость их молекулярной геометрии. π -Связи не имеют осевой симметрии. Интеграл перекрывания при нарушении параллельности осей p_z -АО (рис. 10.15) уменьшается:

$$S_\theta = S_{\theta=0^\circ} \cos \theta. \quad (10.21)$$

При $\theta = 90^\circ$ $S_\theta = 0$, т. е. π -связь полностью нарушается. Это соответствует потере 125—292 кДж/моль. Например, энергия связи C—C в этилене 681 кДж/моль, а связи C—C в этане — 368 кДж/моль. Если пренебречь сравнительно небольшим различием в энергиях σ -связей C—C этана и этилена, вызванным различием в гибридизации АО, разность указанных величин характеризует энергию π -связи.

Таким образом, барьеры вращения по кратным связям должны быть велики и становится понятной возможность геометрической (*цис-транс*) изомерии, например:

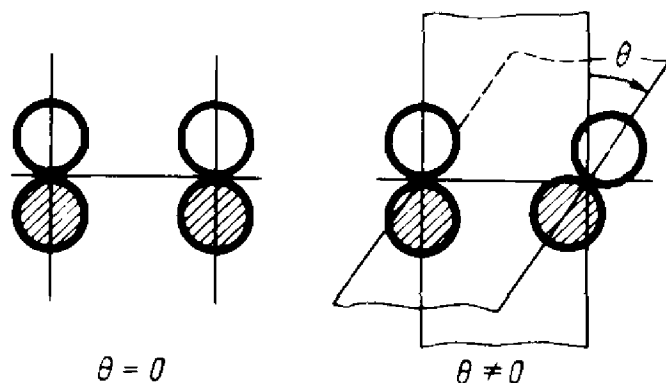
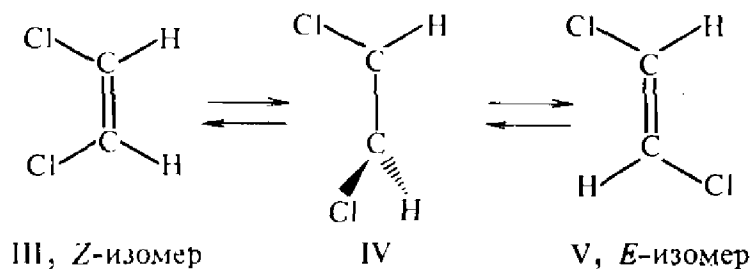


Рис. 10.15. Уменьшение перекрывания между p -АО при повороте на угол θ

В молекулах с тройными и кумулированными двойными связями, где углеродный атом имеет двух соседей, он образует σ -связи с помощью sp -гибридных АО. Кроме того, возникают две π -связи с электронными облаками, ориентированными во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 10.16). Особенно интересная ситуация возникает

в кумуленах. Простой анализ структуры связывающих ЛМО, построенных из гибридных АО, приводит к выводу о возможности оптической изомерии производных аллена. Как видно из структур VI, VII, существует два варианта образования π -МО в аллене:

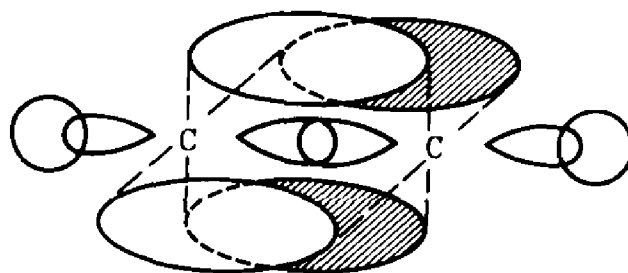
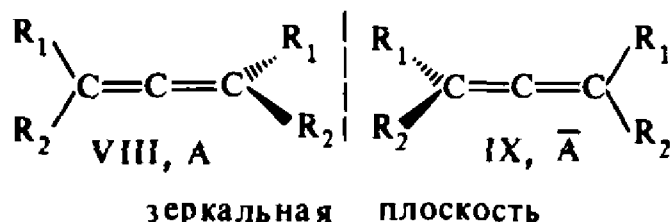


Рис. 10.16. σ - и π -молекулярные орбитали молекулы ацетилена



Геометрически они различаются относительным расположением плоскостей концевых CH_2 -групп. В первом случае одна из центральных p -АО углерода остается выключенной из сопряжения с остальными. В структуре VII образуются две ортогональные π -системы. Общие соображения и конкретные расчеты указывают на выгоду структуры VII.

При различных заместителях у sp^2 -углеродных атомов замещенные аллены, если их структура отвечает формуле VII, становятся зеркальными и могут быть разделены на оптические антиподы:



Впервые такие оптически активные аллены были получены в 30-х годах нашего столетия ($R_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = i\text{-C}_{10}\text{H}_7$). Их существование ясно подтверждает структуру VII. Переход от одного оптически активного изомера к другому требует перехода через плоскую структуру. Для аллена, как показывает эксперимент, это требует затраты 305 кДж/моль.

Задача 10.7. Какой общий вывод о зависимости геометрической структуры молекул кумуленов $\text{CH}_2(=\text{C}=\text{C})_n\text{CH}_2$ от числа двойных связей можно сделать на основании рассмотрения их электронной структуры с позиции гибридизации АО?

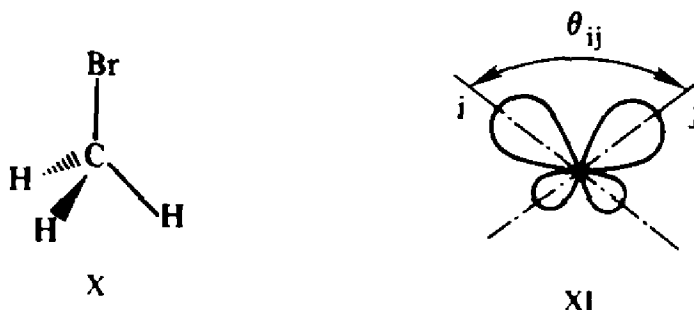
10.2.4. Незэквивалентные гибридные атомные орбитали

До сих пор мы рассматривали только эквивалентные гибридные АО, т. е. такие, в которых вклады s - и p -функций одинаковы. Использование таких орбиталей при образовании связей приводит к валентным углам в $109^\circ 28'$, 120° и 180° . Эти значения наиболее характерны для валентных углов в самых разных соединениях, но нередко случаются и достаточно заметные отклонения.

Так, в молекуле $\text{CH}_3\text{Br(X)}$ три угла H—C—H равны по $111,2^\circ$, а каждый угол H—C—Br составляет 106° . Следовательно, три связи CH атом углерода образует гибридными АО одного типа, а четвертую (C—Br) — другого. Следовательно, в молекуле CH_3Br атом углерода использует незэквивалентные гибридные АО. Согласно принципу максимального перекрывания, вид этих орбиталей полностью определяется углами между связями, которые являются экспериментальным критерием типа гибридных АО, формирующих связь. Рассмотрим это определение в более общем виде. Как было показано, любую гибридную АО можно представить в виде

$$\varphi_i = N_i (s + \mu_i p_i), \quad (10.22)$$

где μ_i характеризует степень смешения s - и p -АО. Направление максимума электронной плотности орбитали φ_i совпадает с направлением ориентации p -АО. Пусть имеются две незэквивалентные гибридные АО типа (10.13), центрированные на одном атоме и образующие связи с двумя другими, угол между которыми θ_{ij} :



Гибридные орбитали должны быть ортогональны:

$$\begin{aligned} \int \varphi_i \varphi_j d\tau &= N_i N_j \int (s + \mu_i p_i) (s + \mu_j p_j) d\tau = \\ &= \int s^2 d\tau + \mu_i \int s p_i d\tau + \mu_j \int s p_j d\tau + \mu_i \mu_j \int p_i p_j d\tau = 0. \end{aligned} \quad (10.23)$$

Так как АО s , p_i и p_j ортонормированы, то первый интеграл равен единице, а два последующих — нулю. Последний интеграл, согласно (10.21), равен $\cos \theta_{ij}$. Следовательно,

$$\begin{aligned} 1 + \mu_i \mu_j \cos \theta_{ij} &= 0, \\ \cos \theta_{ij} &= -\frac{1}{\mu_i \mu_j}. \end{aligned} \quad (10.24)$$

Соотношения (10.24) связывают геометрические характеристики молекулы с типом гибридизации АО, участвующих в образовании ее связей. Для эквивалентных гибридных АО $\mu_i = \mu_j$ и условие (10.24) сводится к

$$\cos \theta = -\frac{1}{\mu^2}. \quad (10.25)$$

Нетрудно проверить, что для $\mu = \sqrt{3}$, $\sqrt{2}$ и 1 (sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридные орбитали) соответствующие углы θ равны $109^\circ 28'$, 120° и 180° . Если гибридные АО представлены в общем виде

$$\varphi_i = a_i s + b_i p_x + c_i p_y + d_i p_z,$$

$$\varphi_j = a_j s + b_j p_x + c_j p_y + d_j p_z,$$

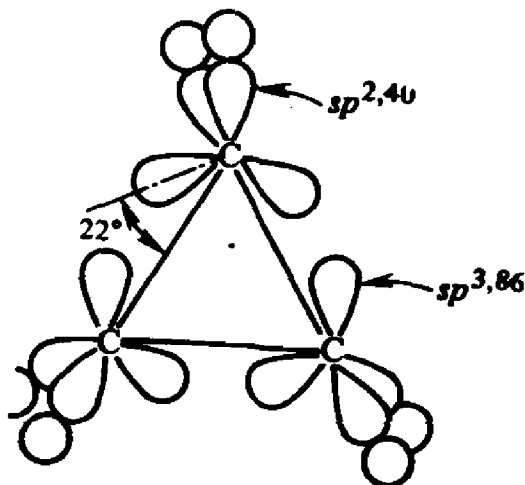
то можно показать, что угол θ_{ij} определяется условием

$$\cos \theta_{ij} = -\frac{a_i a_j}{\sqrt{1-a_i^2} \sqrt{1-a_j^2}}. \quad (10.26)$$

Задача 10.8. Доказать соотношение (10.26).

Как видно из соотношений (10.24) и (10.26), при углах $\theta_{ij} < 90^\circ$ гибридные орбитали не могут быть представлены в виде действительных функций. Возможно, однако, обобщить указанные соотношения и использовать представление о гибридизации АО для углов $\theta_{ij} < 90^\circ$, если перейти к комплексной форме представления гибридных АО. При таком способе рассмотрения линия связи совпадает, как и в разобранных выше примерах, с осью гибридной АО.

Другой подход допускает использование гибридных АО в действительной форме даже для описания связей, образующих между



XII

собой углы меньше чем 90° . В этом случае необходимо допустить, что область наибольшего перекрывания гибридных орбиталей лежит вне линии связей. Хорошо изученным примером служит молекула циклопропана, в которой углы ССС равны 60° . Схема образования связей в этой молекуле показана на структуре XII:

Интересно отметить, что данная схема согласуется с экспериментальной картиной распределения электронной плотности в молекуле циклопропана, полученной в результате рентгеноструктурного исследования: максимумы электронной плотности в этой молекуле не находятся на линии связей С—С.

Особый случай — выявление вида гибридных АО, занимаемых несвязывающей парой электронов. Он иллюстрируется следующей задачей.

Задача 10.9. Валентный угол НОН в молекуле воды равен $104,5^\circ$. Рассчитать вид гибридных АО кислорода, образующих связи О—Н и занятых неподеленными электронными парами.

Необходимо отметить, что фиксируемая соотношениями (10.24)—(10.26) прямая связь между геометрическим строением и типом гибридизации АО сохраняет полную силу лишь в том случае, когда тип гибридизации полностью определяется условием максимального перекрывания. Для высокосимметричных молекул, таких, как АН_4 и АН_3 , это требование выполняется. Для менее симметричных молекул, в которых связи образуются неэквивалентными гибридными АО, выигрыш в энергии связи за счет максимального перекрывания гибридных орбиталей часто недостаточен, чтобы компенсировать высокие затраты на промотирование электронов с низколежащих s -орбиталей. Как показывает анализ данных большого числа достаточно строгих неэмпирических расчетов, проведенный в последние годы, для большинства молекул, особенно включающих атомы третьего и низших периодов Периодической системы, реализуются $(s)^2$ -электронные конфигурации и связывание обуславливается главным образом p -орбиталями. Вопреки распространенному мнению представления о гибридизации вообще не являются необходимыми для правильного предсказания тетраэдрической геометрии молекулы метана: исключение из базиса $2s$ -АО углерода не изменяет вывода об устойчивости правильной тетраэдрической конфигурации СН_4 .

Таким образом, представления о гибридизации служат скорее средством условного описания, а не теоретического прогнозирования геометрической структуры. Тем не менее тесная связь представлений о гибридизации АО с фундаментальным понятием ЛМО и универсальность принципа максимального перекрывания являются обоснованием применения этих представлений.

10.3. ТЕОРИЯ ОТТАЛКИВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР ВАЛЕНТНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Представления о локализованных молекулярных орбиталях (ЛМО) лежат в основе другого важного теоретического подхода к описанию геометрической формы молекул — теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО). Идея этого подхода была высказана впервые английскими учеными Сиджвиком и Пауэлом (1940) на основании анализа накопленных к тому времени экспериментальных данных о геометрической структуре молекул (около 350 молекул и ионов). В последнее время значительный вклад в развитие теории ОЭПВО внесен канадским химиком Р. Гиллеспи.

10.3.1. Основные положения

Основная идея теории ОЭПВО состоит в следующих положениях.

1. *Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обуславливается исключительно числом связывающих и несвязывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома.*

2. *Ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.*

Если бы природа сил взаимного отталкивания электронных пар имела чисто электростатический характер, эти силы определялись бы соотношением (r^{-n}), где $n=2$. Однако кроме электростатического взаимодействия электронные пары на разных ЛМО испытывают отталкивание еще в силу действия принципа Паули (см. гл. 3), поэтому в выражении для сил отталкивания

$$F \sim \frac{1}{r^n}, \quad (10.27)$$

где r — расстояние между «центрами тяжести» облаков электронных пар ЛМО, $n \rightarrow \infty$.

Задача поиска расположения центров облаков электронных пар, расталкивающихся в соответствии с (10.27) при равных для всех пар величинах r , эквивалентна задаче размещения нескольких частиц на поверхности сферы при их максимальном удалении друг от друга. Эта задача решается строго для числа частиц от 2 до 12 и дает следующий результат (табл. 10.2).

В табл. 10.2 в число q входят электронные пары как на связывающих ЛМО, так и на несвязывающих, т. е. неподеленные электронные пары. Гиллеспи ввел для связывающих электронных пар обозначение X, а для несвязывающих — E. С учетом этих обозначений можно следующим образом представить геометрическую кон-

Таблица 10.2. Конфигурация связей центрального атома А в зависимости от числа электронных пар q на его валентных орбиталях

q	Конфигурация	q	Конфигурация
2	Линейная	8	Квадратная антипризма
3	Равносторонний треугольник	9	Треугольная призма с тремя дополнительными вершинами
4	Тетраэдр	10	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами
5	Тригональная бипирамида	11	Икосаэдр без одной вершины
6	Октаэдр	12	Икосаэдр
7	Октаэдр с дополнительной вершиной		

фигурацию молекул типа AX_mE_n . Как видно из данных табл. 10.3, в рамках теории ОЭПВО для определения топологии связей центрального атома в молекулах, образованных непереходными элементами, необходимо только сосчитать число электронных пар на связывающих и несвязывающих орбиталях и разместить их на осях соответствующего многогранника. При этом полезно дополнить исходные положения теории ОЭПВО правилами, изложенными в следующем разделе.

Таблица 10.3. Геометрия структуры молекул типа AX_mE_n без кратных связей

Общее число электронных пар	Тип AX_mE_n	Конфигурация	Примеры
2	AX_2		$BeH_2, HgCl_2$
3	AX_3 AX_2E	 	$BF_3, Al(CH_3)$ $SnCl_2$
4	AX_4 AX_3E AX_2E_2	  	CH_4, BH_4^- NH_3, H_3O^+ H_2O, SCl_2
5	AX_5		PCl_5

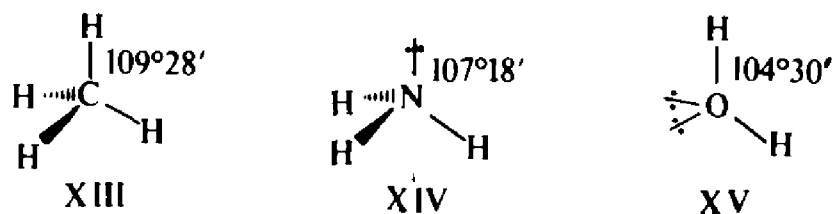
Общее число элект- ронных пар	Тип AX_mE_n	Конфигурация		Примеры
6	AX_4E			SCl_4
	AX_3E_2			ClF_3
	AX_2E_3			XeF_2
	AX_6			SF_6
	AX_5E			IF_5
	AX_4E_2			XeF_4
7	AX_7			IF_7
	AX_6E			XeF_6
8	AX_8			$Ba(H_2O)_8, TaF_8^{3-}$

10.3.2. Развитие теории ОЭПВО

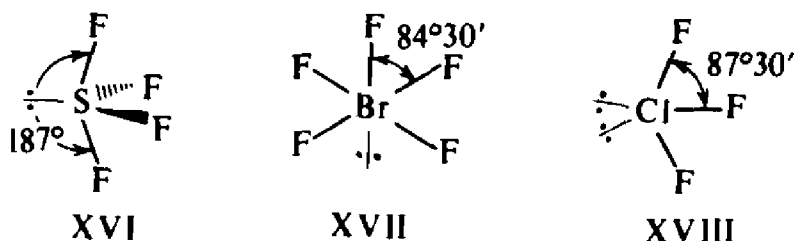
1. *Неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем пара электронов на орбиталях, участвующей в образовании ординарной связи.* Сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: неподеленная пара — неподеленная пара ($E-E$) > неподеленная пара — связывающая пара ($E-X$) > связывающая пара — связывающая пара ($X-X$).

Это допущение вытекает из таких простых аргументов, как то, что неподеленная электронная пара находится в поле только одного положительного атомного остова и, следовательно, более диффузна, чем связывающая электронная пара, испытывающая сжатие полем зарядов двух атомных остовов. Отсюда следует вывод, что в серии изоэлектронных молекул (т. е. содержащих равное число

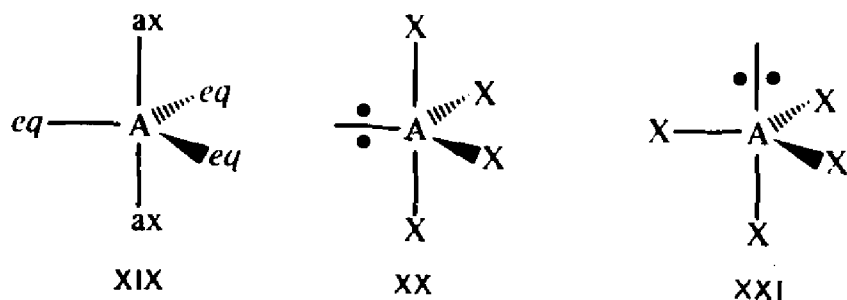
электронных пар в валентной оболочке) неподеленная пара, заменяя связывающую электронную пару, стремится занять больше пространства вокруг атома. Это уменьшает валентные углы между связями, например, в ряду



Аналогичное объяснение имеют отклонения от полностью симметричной ориентации связей в молекуле типа AX_5E , AX_4E , AX_3E_2 . Поскольку отталкивания электронных пар типа $E-X$ доминируют по сравнению с отталкиваниями $X-X$, валентные углы XAX несколько сжаты:



В прямой связи с данными об эффективных объемах связывающих и неподеленных электронных пар находится такое важное следствие, как положение о том, что в молекулах типа AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3 , геометрическая форма которых производится от структуры тригональной бипирамиды, электронные пары всегда занимают экваториальные положения (см. табл. 10.3):



Это объясняется тем, что в структуре XX имеются только два невыгодных $E-X$ -взаимодействия электронных пар, когда их оси составляют угол 90° . В структуре XXI (топомерной XX) таких невыгодных взаимодействий три.

2. Объем электронной пары, участвующей в образовании связи, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда.

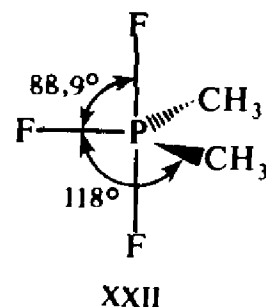
Более электроотрицательный лиганд сильнее притягивает общее

электронное облако связывающей пары, что можно представить как дополнительное сжатие этого облака. Данная электронная пара будет более удалена от центрального атома и испытывает меньшее отталкивание со стороны других соседних электронных пар. Все это поведет к тому, что валентные углы, составляемые связями центрального атома с наиболее электроотрицательными лигандами, должны иметь наименьшие значения.

Эффект влияния изменения электроотрицательности лигандов на валентные углы связей иллюстрируется сравнением молекул NH_3 и NF_3 . Большая электроотрицательность фтора уменьшает размеры пары на связи $\text{N}-\text{F}$, в результате углы FNF составляют всего 102° , что на 5° меньше, чем углы HNN в аммиаке. Такая же тенденция наблюдается в ряду PI_3 (102°), PBr_3 ($101,5^\circ$), PCl_3 ($100,3^\circ$), PF_3 ($97,8^\circ$).

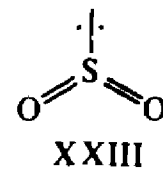
Интересный пример — молекула $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$. Валентные углы в этой молекуле уменьшаются в порядке $\text{CPC} > \text{CPF} > \text{FPF}$, соответствующем порядку возрастания электроотрицательности лигандов.

Следует отметить, что, если рассматривать неподеленную электронную пару как некий воображаемый лиганд (фантом-лиганд) с предельно малой электроотрицательностью, правила 1 и 2 легко обобщаются.



3. Две электронные пары двойной связи или три электронные пары тройной связи занимают больший объем, чем электронная пара ординарной связи.

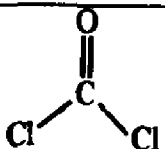
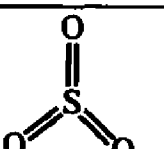
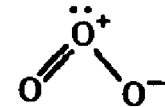
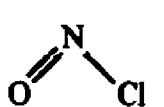
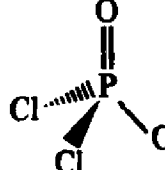
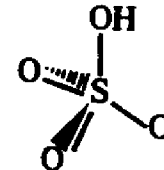
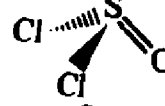
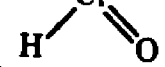
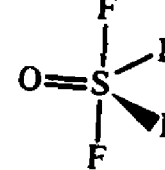
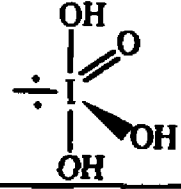
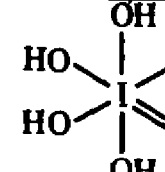
Это правило является основным при рассмотрении геометрической структуры молекул, содержащих кратные связи. Как и для остальных молекул, определение конфигурации связей центрального атома основывается на выделении электронных пар σ -связей и неподеленных электронов. Электроны π -связей на этой стадии не учитываются. Так, например, чтобы определить форму молекулы SO_2 (XXIII), необходимо учесть, что из шести электронов в валентной оболочке серы два расходуются на образование двух π -связей. Из оставшихся четырех два образуют с неподеленными электронами кислородных атомов σ -связи, а два остаются в виде неподеленной пары. Таким образом, необходимо учесть относительную ориентацию облаков трех электронных пар, что в согласии с данными табл. 10.4 ведет к угловой конфигурации.



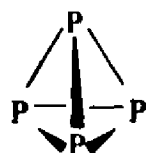
В табл. 10.5 представлены данные о геометрической структуре широкого ряда молекул непреходных элементов с кратными связями. Так как кратная связь содержит более чем одну электронную пару, ее электронное облако занимает большее пространство, чем электронная пара ординарной связи. Размер электронного облака

двойной связи по сравнению с размером орбитали неподеленной электронной пары недостаточно определен. Обычно их размеры принимают равными. Больший размер кратной связи виден из примеров молекул типа X_2CO и $X_2C=CH_2$, пирамидальных молекул типа X_2SO , тетраэдрических молекул типа POX_3 . Из табл. 10.5 видно, что угол XCX всегда меньше 120° , угол XSO больше угла XSX .

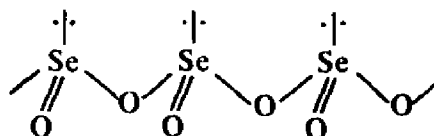
Таблица 10.4. Геометрическая структура молекул непереходных элементов, содержащих кратные связи

Общее число электронных пар σ -орбиталей и несвязывающих орбиталей	Число σ -связей	Число неподеленных пар	Конфигурация связей	Примеры	
2	2	0	Линейная	$O=C=O$, $H-C\equiv N$	
3	3	0	Треугольная		
	2	1	Угловая		
4	4	0	Тетраэдрическая		
	3	1	Пирамидальная		
	2	2	Угловая		
5	5	0	Тригональная бипирамида		
	4	1	Бисфеноидная		
6	6	0	Октаэдрическая		

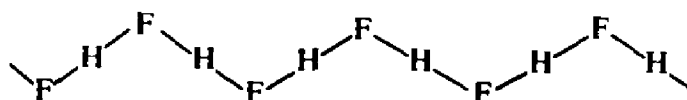
Важно подчеркнуть, что выводы теории ОЭПВО о геометрическом строении молекул легко экстраполируются на более сложные молекулы и ионы, чем рассмотренные в табл. 10.3—10.5. В каждом случае необходимо выделить фрагмент, содержащий центральный атом, координирующий около себя другие атомы или их группировки, и установить число и тип окружающих данный атом электронных пар. Таким образом, нетрудно определить, например, структуру молекулы P_4 . Каждый атом фосфора в ней имеет три соседа и, кроме того, сохраняет одну неподеленную электронную пару. Следовательно, должна реализоваться тетраэдрическая конфигурация осей электронных пар, отвечающая молекулярной структуре XXIV:



XXIV



XXV



XXVI

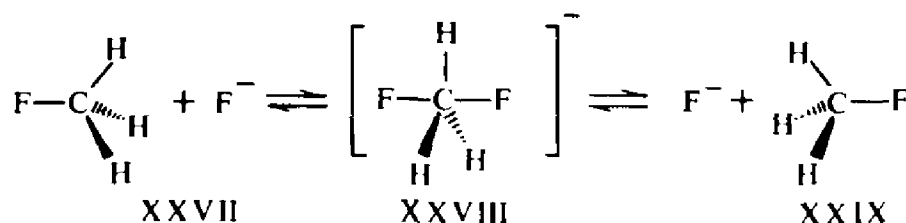
Таблица 10.5. Валентные углы в некоторых молекулах

Молекула	Угол, град		Молекула	Угол, град	
	XCX	CXO		XCX	XCC
F_2CO	108,0	126	$H_2C=CH_2$	116,8	122
CH_3COF	110	128; 122	$H_2C=CHF$	115,4	123,3; 120,9
Cl_2CO	111,3	124,3	$H_2C=CF_2$	109,3	125,3
H_2CO	115,8	122,1	$H_2C=CCl_2$	114	123
$(NH_2)_2CO$	118	121	$F_2C=CH_2$	110	125
$(NH_2)_2CS$	116	122	$F_2C=CFCI$	114	123

Молекула	XSX	XSO	Молекула	XPX	XPO
F_2SO	92,8	106,8	POF_3	101,3	113
Br_2SO	96	108	$POCl_3$	103,3	112
$(CH_3)_2SO$	100	107	$POBr_3$	108	110
$(C_6H_5)_2SO$	97,3	106,2	PSF_3	100,3	113,8

Таким же образом приходим к пирамидальной конфигурации связей атома селена XXV в полимерном диоксиде селена $(SeO_2)_n$,

угловой структуре полимерной цепи кристалла HF (XXVI). Положения теории ОЭПВО полезны при определении строения не только стабильных молекул и ионов, но также для описания относительной ориентации групп в метастабильных комплексах и даже переходных состояниях реакций присоединения, замещения. Так, например, в полном согласии с данными строгих расчетов предсказывается тригонально-бипирамидальное строение переходного состояния в реакции бимолекулярного замещения на sp^3 -углеродном центре:

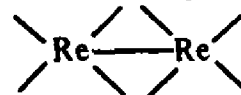


Действительно, пять электронных пар, окружающих центральный атом углерода в переходном состоянии реакции замещения, обуславливает его структуру XXVIII.

Задача 10.10. Определить геометрическое строение молекул HNO_2 , HNO_3 , I_2O_5 , SOF_4 , SF_3N , XeO_3 , SbBr_6^{3-} , TeO_2 , $\text{AlH}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$.

Задача 10.11. Объясните с помощью основных положений теории ОЭПВО правило полярности, согласно которому в структурах молекул AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , произведенных от тригональной бипирамиды, более электроотрицательные лиганды всегда занимают аксиальные положения и аксиальные связи удлинены по сравнению с экваториальными.

Задача 10.12. Кластер $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ имеет структуру типа



Учитывая, что, согласно Коттону и Полингу, связь $\text{Re}-\text{Re}$ является четверной связью, объясните заслоненную конформацию аниона.

10.3.3. Недостатки теории ОЭПВО и отклонения от ее предсказаний

Как и всякая приближенная теория, основанная на той или иной модели, теория ОЭПВО сталкивается с рядом трудностей, предопределенных недостатками модели, лежащей в ее основе. Укажем на некоторые из них.

1. Как было отмечено в предыдущих разделах, теория приложена к описанию строения молекул только непереходных элементов, т. е. элементов, не имеющих не полностью заполненные внутренние электронные оболочки. Дело в том, что наличие таких оболочек, например d -электронов в атомах переходных элементов, приводит к отклонениям от сферической симметрии распределения электронов остова. Это, в свою очередь, ведет к тому, что распределение

облаков электронных пар в пространстве относительно центрального атома не подчиняется точно соотношению (10.27). Эти отклонения особенно заметны при значительном количестве (6—9) электронов в *d*-оболочках переходных элементов.

2. Участие *d*-орбиталей в связях, образуемых элементами низших периодов, также приводит к отклонениям от ожидаемой на основании представлений теории ОЭПВО геометрии. Хорошо известным примером являются угловые искажения молекул галогенидов щелочноземельных металлов. Эти отклонения иллюстрируются табл. 10.6.

Таблица 10.6. Конфигурации связей в молекулах галогенидов щелочноземельных металлов MX_2 (л — линейная, у — угловая конфигурации)

X M	F	Cl	Br	I
Be	л	л	л	л
Mg	у	л	л	л
Ca	у	л	л	л
Sr	у	у	л	л
Ba	у	у	у	у

Причины этих отклонений вызваны изменениями в типе орбиталей центрального атома, образующих связи с галогенами, переходом от *sp*-типа к *sd*-типу по мере возрастания порядкового номера элемента и электроотрицательности лиганда. Теория ОЭПВО в отличие от представлений ЛМО и теории гибридизации АО не учитывает прямо тип орбиталей электронных пар, что и не позволяет учесть отдельные тонкие различия.

3. В соединениях типа AX_6E и других с высоким координационным числом центрального атома неподеленная электронная пара является стереохимически инертной и структура соответствует конфигурации, получаемой без учета электронной пары E. Так, анионы SbCl_6^{3-} , TeCl_6^{2-} имеют октаэдрическое строение, хотя они, как и гексафторид ксенона XeF_6 , содержат в валентной оболочке по семь электронных пар. Однако XeF_6 имеет в согласии с теорией ОЭПВО структуру неправильного октаэдра (табл. 10.3), тогда как в указанных анионах все связи равноценны. Другой пример — $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]^{2-}$.

Анион этой соли, в котором центральный атом окружен девятью электронными парами, вопреки ожиданиям теории (см. табл. 10.2) имеет строение квадратной антипризмы. Причина отмеченных отклонений состоит в том, что одна из валентных электронных пар,

а именно ns^2 , сильно локализована и по своим свойствам резко отличается от характеристик остальных электронных пар (см. разд. 10.2.4).

4. Большие расхождения с предсказаниями теории ОЭПВО наблюдаются для соединений с высокополярными связями, близкими к ионному типу. Так, молекула Li_2O , относящаяся к типу AX_2E_2 , имеет не угловую, а линейную форму. Последнее понятно из электростатических соображений, если представить Li_2O в форме ионной структуры $Li^+O^{2-}Li^+$.

5. В теории ОЭПВО характеристики заместителей X фактически не принимаются во внимание. Кроме неправильных предсказаний для ионных соединений, это ведет к неточному предсказанию и для соединений, в которых X представляет собой π -сопряженную систему. Так, анионы AX_3E типа $C(CN)_3^-$, $C(NO_2)_3^-$ имеют не ожидаемую пирамидальную, а плоскую форму вследствие того, что последняя обеспечивает лучшие условия для включения неподеленной электронной пары в общую π -систему.

Несмотря на отмеченные недостатки, представления теории ОЭПВО исключительно полезны и при правильном применении достаточно надежны для объяснения и предсказания структурных характеристик молекул и ионов, образованных непременными элементами в самых различных валентных состояниях. Теория ОЭПВО может служить примером простой и эффективной теоретической концепции, позволяющей предвидеть главные детали молекулярной структуры без проведения трудоемких расчетов.

Литература

Гиллеспи Р. Геометрия молекул. — М.: Мир, 1975.

Монография, посвященная всем аспектам теории ОЭПВО. Содержит обширный систематизированный экспериментальный материал о структуре молекул.

Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. Гл. 8.

Последовательное изложение представлений о гибридизации АО и соотношений между свойствами связей и типом образующих ее гибридных АО.

Gimarc B. M. Molecular Structure and Bonding. The Qualitative Molecular Orbital Approach. New York: Academic Press. 1979.

В простой нематематизированной форме дано подробное рассмотрение приложений качественной теории МО к описанию геометрической структуры молекул. Рассматриваются корреляционные диаграммы Уолша для всех основных типов молекул, проводится значительный экспериментальный материал, который сопоставляется с предсказаниями качественной теории и данными количественных расчетов.

Vowles R. S., Stevenson P., Huffer J. — J. Chem. Education, 1987, 24, N 1, 24. Electron pair repulsion theory — a microcomputer program.

Программа на языке Бейсик, алгоритм которой реализует положения теории ОЭПВО. Позволяет при задании последовательности атомов в многоатомной молекуле и общего числа валентных электронов получить набор всех возможных структур с выводом их и другой информации на дисплей.

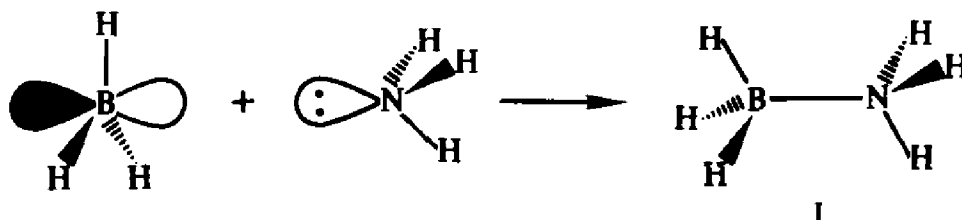
ГЛАВА 11

СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

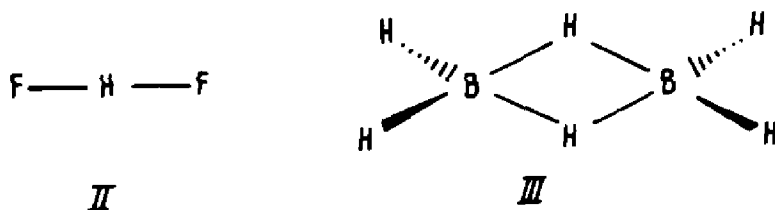
11.1. КООРДИНАЦИОННАЯ СВЯЗЬ

К координационным, или комплексным, относят такие соединения, в молекулах которых можно выделить центральный атом (комплексообразователь), связанный с несколькими соседними группами атомов (лигандами), причем число лигандов превышает количество связей, которые способен образовать центральный атом в соответствующем валентном состоянии за счет своих неспаренных электронов.

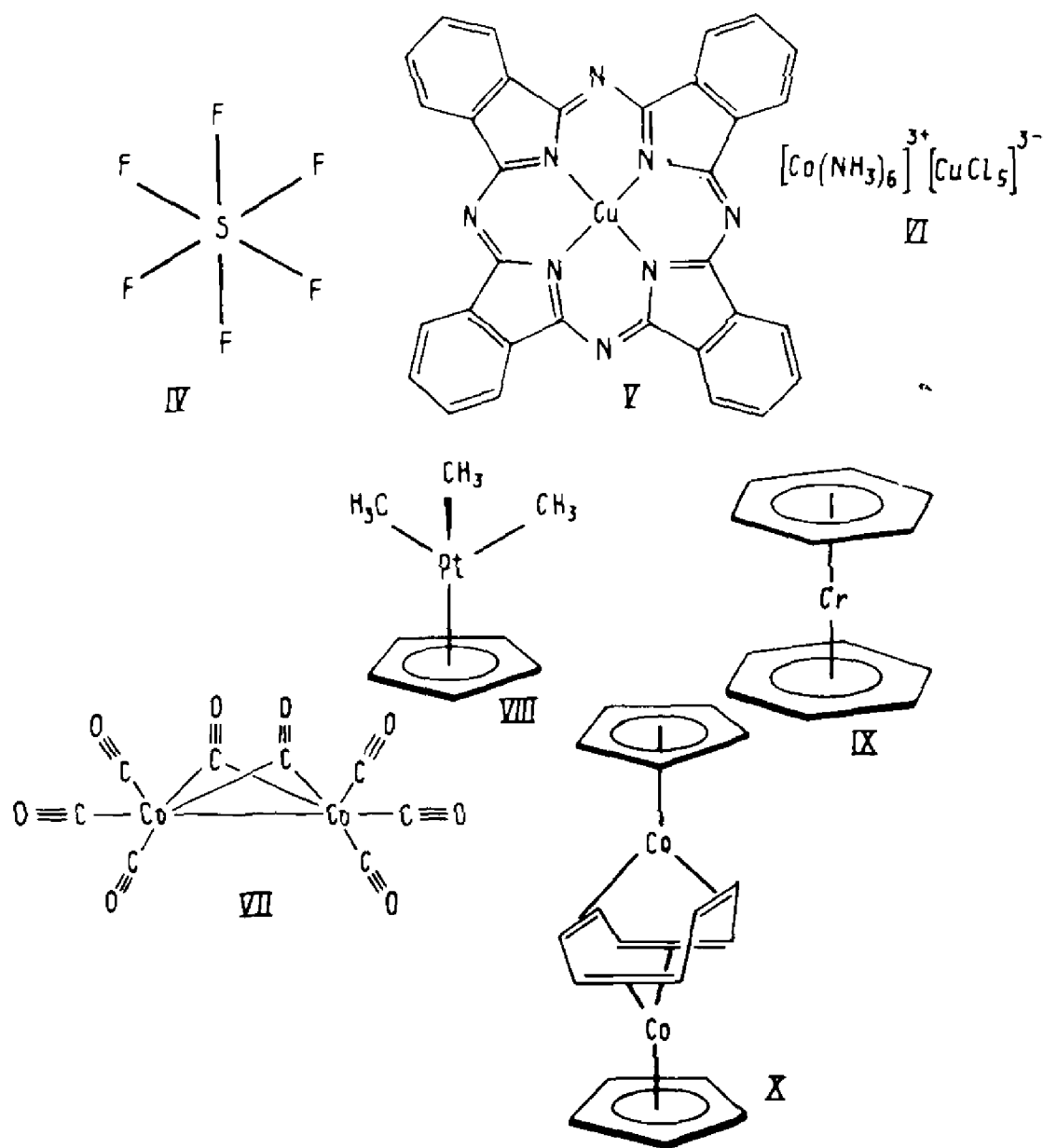
Таким образом, образование химической связи в координационных соединениях отличается от рассмотренных ранее схем возникновения ковалентных связей, однако это отличие относится не столько к природе связи, сколько к способам ее описания. Так, согласно данному выше определению, следует отнести к координационной связи между атомами бора и азота в боразане (I) $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$:



Хотя в результате перекрывания валентных АО бора и азота образуется обычная σ -связь $\text{B}-\text{N}$, оба электрона на отвечающую этой связи локализованную σ -МО поставляют азот. Следовательно, бор в боразане имеет более высокое координационное число (КЧ), т. е. число непосредственно координированных около него атомов больше, чем его максимальная валентность, равная наибольшему возможному числу неспаренных электронов в валентных АО, т. е. трем. Такую связь называют обычно донорно-акцепторной, и она представляет лишь один возможный тип координационной связи. Весьма важным примером донорно-акцепторной связи служат водородные связи, при образовании которых водородный атом проявляет КЧ большее, чем его валентность, например в симметричном анионе II или диборане III:



Соединения IV—IX иллюстрируют некоторые другие многообразные примеры структур с координационными связями:



Во всех этих случаях формальные соображения о валентности центрального атома недостаточны, чтобы объяснить реально возникающую в координационных соединениях IV—IX структуру связей. Наибольшее количество координационных соединений образовано переходными элементами, т. е. элементами с не полностью заполненными d -оболочками, и лантаноидами, содержащими незаполненную f -оболочку. Однако и непереходные элементы способны к образованию координационных связей.

Наиболее точные неэмпирические расчеты, проведенные для молекулы SF_6 , оксианионов типа ClO_4^- , указывают на крайне малую заселенность d -орбиталей центрального атома в этих соединениях.

Следовательно, связи в них также принадлежат к типу координационных связей.

Подытожим особенности координационной связи, отличающие ее от обычной двухцентровой ковалентной связи, в которой каждый атомный центр участвует в формировании ЛМО связи одной своей АО, содержащей один неспаренный электрон.

1. Координационная связь имеет донорно-акцепторную природу, т. е. возникает при перекрывании полностью заселенных электронами АО лиганда и вакантных АО центрального атома. Локализованные координационные связи такого типа реализованы в комплексах V, VI. К ним относятся также экзоциклические связи B—N в III, Co—C в соединении VII и связи Pt—CH₃ в π -комплексе VIII.

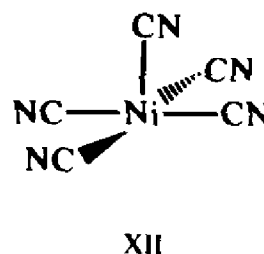
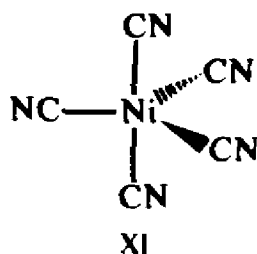
2. Координационные связи могут быть многоцентровыми, т. е. электронная пара связывающей МО может быть делокализована в области, охватывающей не два, а несколько атомных центров. Таковы трехцентровые связи B—H—B и Co—C—Co в комплексах III, VII, многоцентровые связи центрального атома с углеродными атомами циклопентадиенильного и бензольного колец в π -комплексах VIII—X.

Указанные особенности координационной связи приводят к колоссальному многообразию структурных типов молекул координационных соединений, а также кристаллических структур твердых тел. Природа сил, обуславливающих координационную связь, лучше и правильнее всего описывается с помощью теории МО. Ввиду сложности структуры молекул и ионов координационных соединений прямые расчеты не всегда возможны или требуют при их проведении многих упрощающих допущений. Это вызывает особую необходимость в развитии полуколичественных теоретических представлений, позволяющих предсказывать устойчивость и свойства координационных соединений. Кроме качественной теории МО, в химии координационных соединений получила широкое распространение теория кристаллического поля, которая, хотя и основывается на упрощенной физической модели строения, позволяет систематически описать многие важные свойства комплексов. Теории ОЭПВО и гибридизация АО в химии координационных соединений не нашли столь широкого применения, как в случае соединений непереходных элементов.

11.2. ТИПЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ

Наличие центрального атома, координирующего от двух до 10—12 лигандов (атомов или групп, связанных двух- или многоцентровыми связями с центральным атомом), приводит к высокой симметрии молекул координационных соединений и координационных узлов в твердом теле. Когда роль центрального атома выполняет переходный металл, число возможных для него конфигураций

связей (координационных полиэдров) возрастает по сравнению с соединениями непереходных элементов. Это объясняется бóльшим многообразием типов связей, образуемых переходными элементами вследствие участия в них частично (или полностью) заполняемых электронами валентных *d*-орбиталей. Кроме того, для соединений переходных металлов структурная жесткость координационного полиэдра обычно не так высока, как для соединений непереходных элементов, и это допускает возможность существования различных типов координационных полиэдров для одного и того же валентного состояния данного центрального атома при варьировании лигандов и даже типа кристаллической решетки или условий. Например, комплексный анион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$ существует в кристаллической фазе в тригонально-бипирамидальной XI и квадратно-пирамидальной XII формах:



В табл. 11.1 показаны основные типы координационных полиэдров для $\text{КЧ}=2-8$, реализуемых в молекулах координационных и металлоорганических соединений переходных металлов. Приведем отдельные примеры соединений каждого типа, содержащих двухцентровые связи металл—лиганд:

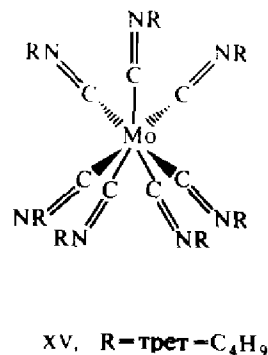
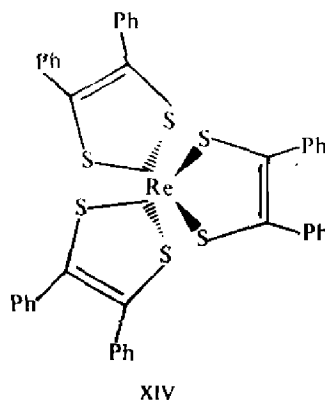
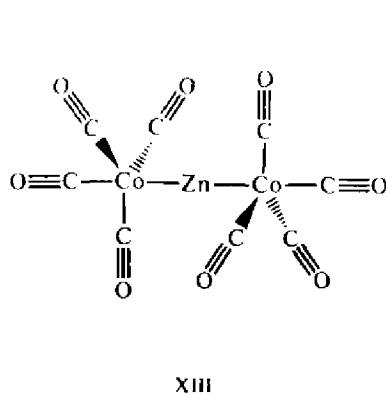
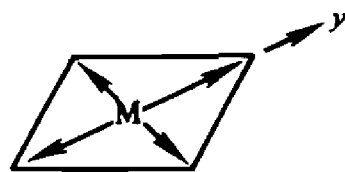


Табл. 11.1 содержит также указания на тип гибридизации орбитали центрального атома, осуществляющего двухцентровую связь с лигандом. Схема образования гибридных орбиталей, включающих *d*-функции, не отличается от рассмотренной для случая *sp*-гибридных орбиталей (см. разд. 10.2.3). Гибридные орбитали, состав и форма которых определены типом координационного полиэдра, обеспечивают максимальное перекрывание с локализован-

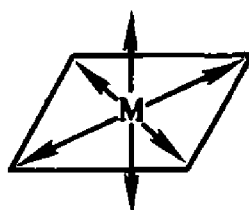
Таблица 11.1. Основные координационные полиэдры в комплексных соединениях переходных металлов с КЧ центрального атома 2—8

КЧ	Конфигурация связей центрального атома	Тип гибридизации	Пример структуры
2	Линейная	sp, dp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; XIII (Zn)
	Угловая	ds	—
3	Треугольная	sp^2, ds^2, dp^2	$\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$; $\text{Ni}(\text{CO})_3$
	Пирамидальная	d^2p	$\text{Mo}(\text{CO})_3$
4	Тетраэдрическая	sp^3, d^3s	$\text{Ni}(\text{CO})_4$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	Плоская	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; V
5	Тригональная бипирамида	$d_{z^2}sp^3, d^3sp$	XI; XIII (Co); $\text{Fe}(\text{CO})_5$
	Квадратная пирамида	$d_{x^2-y^2}sp^3, d^3sp, d^4s$	XII; $[\text{MnCl}_5]^{2-}$
6	Октаэдрическая	d^2sp^3	$\text{Cr}(\text{CO})_6$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
	Тригональная призма	d^4sp, d^5p, d^3p^3	XIV
	Пентагональная бипирамида	d^3sp^3	$[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{5-}$; $[\text{UO}_2\text{F}_5]^{3-}$
7	Одношапочный октаэдр	$d^5sp; d^4sp^2$	XV
8	Додекаэдр	d^4sp^3	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$
	Квадратная антипризма	d^5p^3	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

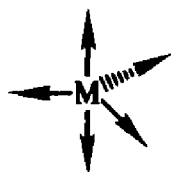
ными орбиталями лигандов, ориентированными в направлениях осей орбиталей центрального атома. Гибридизация s , p_x , p_y и $d_{x^2-y^2}$ АО центрального атома дает четыре эквивалентные гибридные орбитали dsp^2 -типа, направленные вдоль диагоналей квадрата XVI. Октаэдрической координации отвечают шесть эквивалентных d^2sp^3 гибридных орбиталей XVII. Для КЧ=5 возможны две различные комбинации, одна из которых, XVIII, соответствует тригонально-бипирамидальной, а другая, XIX, — квадратно-пирамидальной конфигурации связей. Очевидно, что в отличие от эквивалентных dsp^2 - и d^2sp^3 -гибридных орбиталей квадратной и октаэдрической конфигураций dsp^3 -наборы содержат неэквивалентные орбитали. Так, связи, лежащие в экваториальной плоскости тригональной бипирамиды, могут включать вклады от p_x - и p_y -АО центрального атома, тогда как две аксиальные связи — вклад только от одной p_z -АО:



XVI $dsp^2(s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2})$



XVII $d^2sp^3(s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$



XVIII $dsp^3(s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2})$



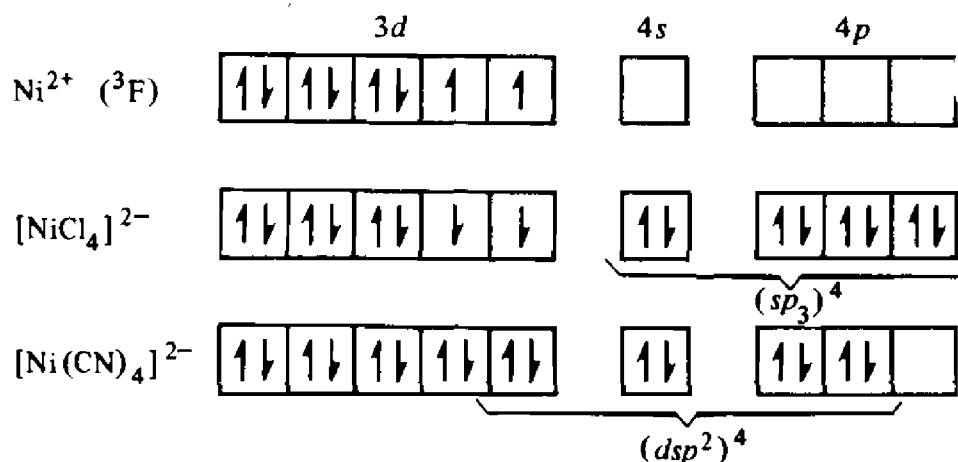
XIX $dsp^3(s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2})$

Задача 11.1. Для определения углов между гибридными АО центрального атома, содержащих вклады s , p , d -АО $\chi = as + bp + cd$, Л. Полинг вывел (1976) уравнение

$$\cos \theta = [-b^2 \pm (b^4 - 6a^2c^2 + 3c^4)^{1/2}] / 3c^2.$$

Оцените углы между связями, образуемыми центральным атомом, для d^2sp^3 -, d^3sp^3 - и dsp^3 -структур.

На ранней стадии развития теории строения координационных соединений представления теории гибридизации находили применение для описания их строения и магнитных свойств. Так, парамагнетизм солей аниона $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ может служить основанием для правильного предсказания тетраэдрической структуры этого аниона в соответствии со следующей схемой электронного заполнения АО никеля при образовании координационных связей:



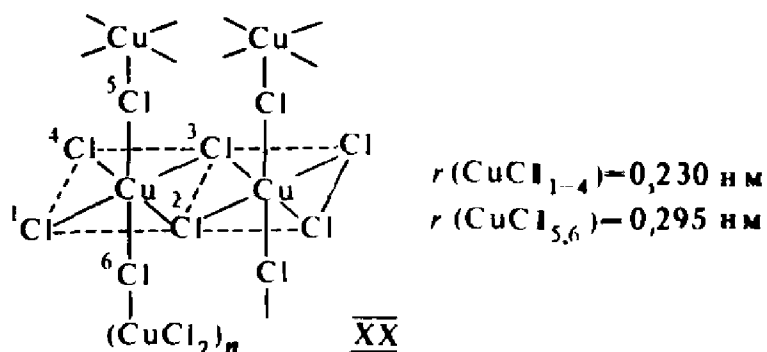
В то же время соли аниона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ диамагнитны, т. е. электронная оболочка комплекса не содержит неспаренных электронов. В рамках представлений о гибридизации это объясняется заполнением восемью электронами лигандов двух вакансий в $3d$ -оболочке центрального иона и шести в s - и p -оболочках. Гибридизация dsp^2 -типа ведет к геометрической конфигурации плоского квадрата. Однако представления о гибридизации лишь с большой натяжкой могли объяснить, например, парамагнетизм октаэдрического комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и диамагнетизм октаэдрического комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. При рассмотрении координационных соединений с многоцентровыми связями они теряют предсказательную силу.

С существенными ограничениями при объяснении пространственного строения соединений переходных элементов встречается также теория ОЭПВО. Как и в случае представлений о гибридизации, эта теория (по самой сути связанная с концепцией ЛМО) неприменима к описанию координационных соединений с многоцентровыми связями. Кроме того, следует вспомнить еще одно исходное положение теории ОЭПВО, требующее, чтобы электронное облако внутренних оболочек центрального атома характеризовалось сферической симметрией. Это условие выполняется, если все внутренние оболочки заполнены, т. е. для d^0 , d^{10} -электронных конфигураций центрального атома. Сюда же относится электронная конфигурация d^5 , в которой каждый электрон занимает отдельную d -АО. Во всех остальных случаях электронное облако внутренних оболочек не имеет сферической симметрии. По этой причине соотношение (10.27), управляющее ориентацией облаков электронных пар в валентных орбиталях, выполняется не вполне точно.

Оценочные расчеты показывают, что, если количество электронов на d -АО невелико (1—3 электрона), нарушения сферической симметрии незначительны. Поскольку во внешних электронных оболочках координационных соединений нет неподеленных электронных пар, геометрическое строение их молекул или координационных узлов в кристаллических структурах типа AX_n достаточно точно отвечает требуемой правилами теории ОЭПВО взаимной ориентации n связывающих электронных пар (см. табл. 10.3).

Для соединений XI, XII, других комплексов с КЧ=2, 3, 4, 6, приведенных в табл. 10.1, теория ОЭПВО дает достоверные предсказания о структуре координационного узла. Для комплексов, в которых число d -электронов центрального атома велико (7—9), как правило, наблюдаются значительные отклонения от предсказания теории ОЭПВО. Наиболее важные из них: 1) возможность существования плоских координационных узлов при КЧ, равном четырем; 2) искажения конфигурации связей тригональной бипира-

миды в сторону квадратно-пирамидальной; 3) тетрагональные искажения октаэдрических структур, связанные с удлинением или укорочением одной пары связей. Показательным примером является строение октаэдрического узла CuCl_6 в кристаллической решетке CuCl_2 :



Чтобы охватить эти отклонения, в теории ОЭПВО вводится предположение о том, что электронное облако внутренних d -электронов принимает эллипсоидальную форму. Тогда можно показать на электростатических основаниях, что если это облако вытянуто, например, вдоль одной из осей октаэдра, то связи, проходящие через эту ось ($\text{Cu}-\text{Cl}_{5,6}$ в структуре XX), будут удлинены. Однако заранее нельзя определить, как ориентирован эллипсоид электронного облака внутренних d -электронов. Следовательно, теория в подобных случаях теряет предсказательную силу.

Кроме того, как будет показано, действительная причина многих геометрических искажений координационного узла, в частности тетрагонального искажения октаэдрической конфигурации связей, значительно глубже и вызвана специфическими электронно-колебательными эффектами типа эффекта Яна—Теллера.

Таким образом, в целом теория ОЭПВО в химии координационных соединений полезна для примерного суждения о конфигурации координационных связей. Следует в каждом отдельном случае считаться с возможностью отклонения истинной структуры от идеализированной. Теория не может помочь при определении геометрии комплексов с многоцентровыми связями. Кроме того, эта теория не предназначена для описания магнитных и спектральных свойств координационных соединений. Эту задачу на уровне модельных представлений призвана выполнить теория кристаллического поля.

11.3. ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Из изложенного выше вытекает особая роль d -электронных оболочек центрального атома для понимания структуры и свойств координационных соединений переходных элементов. В 1929 г.

Г. Бете* в статье «Расщепление атомных термов в кристаллах» заложил основы теоретического подхода к описанию распределения электронов в d - (а также f -) оболочках центрального атома, координирующего относительно себя группы лигандов в окружениях различной симметрии. Этот подход, получивший название теории кристаллического поля (ТКП), включает следующие основные исходные положения.

1. Природа сил, вызывающих наличие координационных связей и определяющих устойчивость координационного соединения, сводится к чисто электростатическому взаимодействию между центральным ионом-комплексобразователем и лигандами.

2. Лиганды независимо от их реальной структуры рассматриваются в ТКП как точечные заряды (реже — диполи), характер расположения которых относительно центрального иона определяет симметрию действующего на него внешнего электростатического поля.

3. Электронная конфигурация центрального иона учитывается в явном виде в рамках квантово-механических представлений.

4. С учетом указанных выше приближений для описания свойств комплексов привлекается формализм квантовой механики.

Расчет волновых функций центрального иона-комплексобразователя в рамках ТКП требует решения уравнения Шрёдингера с гамильтонианом:

$$H = H_0 + V, \quad (11.1)$$

где H_0 — оператор Гамильтона для свободного иона-комплексобразователя; V — оператор, описывающий взаимодействие этого иона с созданным лигандами электростатическим полем. Вид этих операторов отвечает выражениям

$$H_0 = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i^n \frac{Z_{\text{эфф}} e^2}{r_i}, \quad (11.2)$$

$$V = \sum_i^n \sum_j^N \frac{Z_{\text{эфф}} e q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|}, \quad (11.3)$$

где $Z_{\text{эфф}}$ — эффективный заряд центрального иона, вычисляемый, например, по правилам Слэтера (см. разд. 3.4.1); q_j — точечный заряд, характеризующий лиганд, фиксированный в точке $\vec{R}_j$ (R_j, θ_j, φ_j); $\vec{r}_i$ (r_i, θ_i, φ_i) — электронная координата. Суммирование проводят по всем N лигандам и n электронам центрального иона.

*Ганс Бете (род. 1906 г.) — немецкий физик-теоретик. Нобелевский лауреат (1967). Известен своими работами по теории ядерных реакций и особенно открытием источников энергии звезд.

Прежде чем перейти к применению выражений (11.1)—(11.3) в конкретных расчетах, рассмотрим более важные качественные аспекты ТКП.

11.3.1. Расщепление d -уровней центрального иона

Широкие различия магнитных и спектральных характеристик координационных соединений обусловлены проявляющейся в полях лигандов неэквивалентностью энергетических уровней d -электронов центрального иона. Расщепление этих уровней, пятикратно вырожденных в свободном ионе, вызвано изменением симметрии поля центрального иона при окружении его лигандами.

Характер расщепления можно установить, не проводя точных расчетов для координационных соединений ионов, имеющих в d -оболочке один электрон, например Ti^{3+} , V^{4+} (основной терм ^2D). В таких ионах отсутствуют усложняющие эффекты взаимодействия d -электронов.

Обратимся к рис. 2.4, показывающему пространственное распределение электронной плотности в d -АО водородоподобного иона. Все эти АО энергетически равноценны и сохраняют свою эквивалентность также и в гипотетическом сферически-симметричном поле лигандов, хотя в этом поле их общий уровень поднят в силу взаимодействия с отрицательно заряженными лигандами над уровнем в свободном ионе на некоторую величину ϵ_0 . Рассмотрим теперь поведение электрона в d^1 -оболочке в полях лигандов более низкой симметрии.

Как видно из рис. 11.1 и 11.2, в октаэдрическом поле лигандов d -орбитали делятся на две неравноценные группы. К одной из них, обозначаемой t_{2g} (см. разд. 6.3), принадлежат d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -АО. Если единственный d -электрон рассматриваемого центрального иона

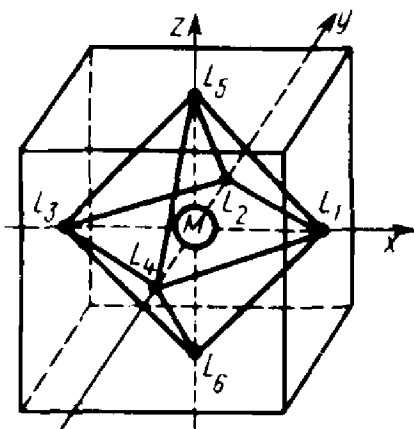


Рис. 11.1. Схема расположения лигандов в октаэдрическом комплексе

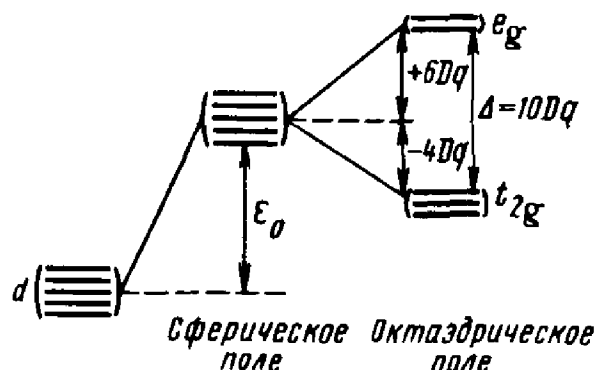


Рис. 11.2. Расщепление одноэлектронных d -состояний атома металла в сферическом и октаэдрическом полях лигандов ($\epsilon_0 \sim 20 \div 40$ эВ, $\Delta \sim 1 \div 3$ эВ)

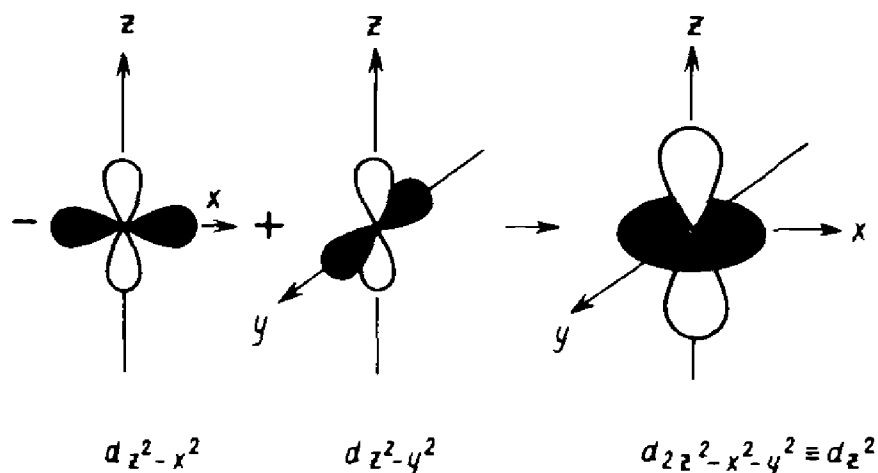


Рис. 11.3. Представление d_{z^2} -АО как линейной комбинации $d_{z^2-x^2}$ - и $d_{z^2-y^2}$ -АО

остается в комплексе на одной из этих орбиталей, он оказывается более удаленным от расположенных по координатным осям одноименно заряженных лигандов, чем в том случае, если бы d^1 -электрон занимал $d_{x^2-y^2}$ - или d_{z^2} -орбитали (e_g -орбитали). Эквивалентность трех t_{2g} -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов достаточно очевидна, тогда как, судя по рис. 2.4, d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -АО имеют весьма различную форму. Это различие кажущееся, так как истинная форма d_{z^2} -АО в декартовой форме $d_{(2z^2-x^2-y^2)}$, т. е. $d_{2z^2-x^2-y^2}$ (см. табл. 2.3 и 2.4). Следовательно, d_{z^2} -АО можно представить как линейную комбинацию $d_{z^2-x^2}$ - и $d_{z^2-y^2}$ -АО, откуда ясно, что d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ равноценны по пространственному распределению электронной плотности (рис. 11.3). Радиальные части полной волновой функции всех d -АО одинаковы.

Расщепление t_{2g} - и e_g -уровней рассматривается как некоторый эмпирический параметр и обозначается Δ , или $10Dq$:

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq. \quad (11.4)$$

Если за нуль отсчета принимается пятикратно вырожденный энергетический уровень d -электронов в сферически-симметричном поле лигандов ϵ_0 , можно оценить относительную стабилизацию электронов на t_{2g} - и дестабилизацию на e_g -уровнях в единицах Dq .

Предположим, что все три t_{2g} - и два e_g -уровня d -электронов центрального иона заселены электронами. В этом случае сохраняется, очевидно, сферическое распределение электронной плотности d^1b -электронов центрального иона и выполняется соотношение, известное как *теорема центра тяжести*:

$$4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 10\epsilon_0. \quad (11.5)$$

Коэффициенты в левой части уравнения (11.5) соответствуют количеству электронов, которые можно разместить на e_g - и t_{2g} -уровнях.

Используя соотношение (11.4) и введя для энергии стабилизации и дестабилизации обозначения

$$x = \varepsilon_0 - E(t_{2g}) \text{ и } y = E(e_g) - \varepsilon_0,$$

получим после несложных преобразований

$$x = \frac{2}{5} \Delta = 4Dq, \quad y = \frac{3}{5} \Delta = 6Dq.$$

Задача 11.2. Хотя величину $10Dq$ целесообразно рассматривать как параметр, оцениваемый из экспериментальных данных, можно рассчитать ее по теории возмущений (Шлапф, Пенни). Расчет приводит к выражению

$$10Dq = \frac{5q^2 \langle r^4 \rangle}{3R^5}, \quad (11.6)$$

где q — точечный заряд лиганда; R — расстояние металл—лиганд; $\langle r^4 \rangle$ — средняя величина для четвертой степени расстояния электрона от ядра центрального иона. Используя радиальные функции слэтеровского типа, оцените величины $\langle r^4 \rangle$ и $10Dq$ для комплекса $[\text{TiF}_6]^{3-}$, полагая $q = -e$ и $R = 0,2$ нм.

При тетраэдрической координации центрального иона также происходит расщепление уровней d -орбиталей, однако при этом положение электрона на e -орбиталях d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ оказывается более выгодным, чем на d_{xz} -, d_{yz} -, d_{xy} -орбиталях (t_2).

Причину этого, а также сближение e - и t_2 -уровней в тетраэдрическом поле по сравнению с октаэдрическим можно наглядно объяснить тем, что в тетраэдре лиганды находятся на диагоналях вписанного в сферу куба, а в октаэдре — на его гранях:

$$\Delta_{\text{тетр}} = -\frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}. \quad (11.7)$$

Расщепление уровней d -орбиталей в полях другой симметрии показано на рис. 11.4. Во всех представленных случаях изложенный ранее качественный подход, основанный на рассмотрении взаимодействий электрона на отдельных d -орбиталях с зарядами лигандов, достаточен для получения показанной на рис. 11.4 картины расщепления d -уровней. Относительные значения расщеплений отдельных уровней можно получить лишь при количественном расчете.

Задача 11.3. Объясните схему расщепления d -орбиталей центрального иона в полях различной симметрии, приведенную на рис. 11.4. В каких полях произойдет также расщепление p -уровней центрального иона?

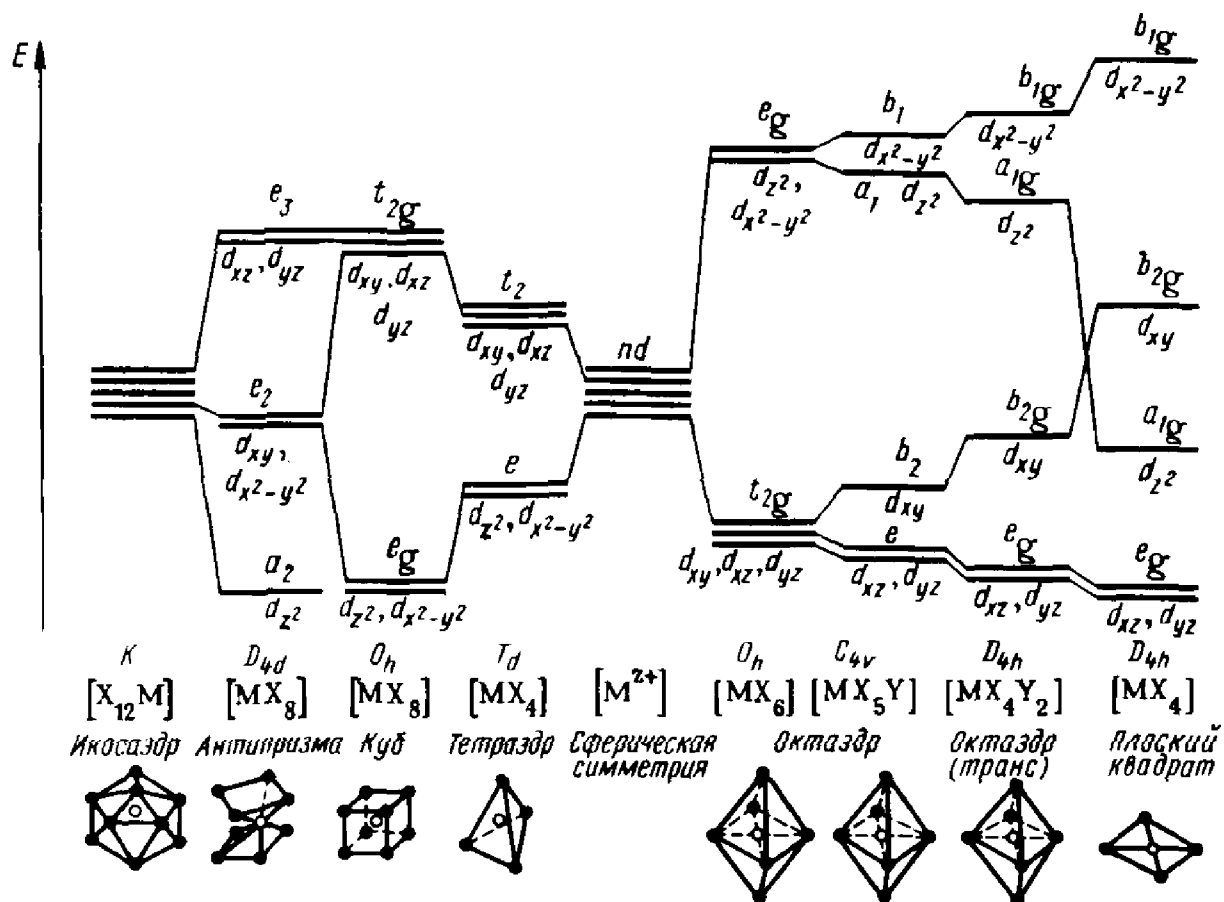


Рис. 11.4. Расщепление d -уровней в полях различной симметрии

В табл. 11.2 даны представления симметрии d -орбиталей для точечных групп симметрии, отвечающих наиболее важным конфигурациям координационного узла комплексов, что поясняют обозначения на рис. 11.4.

Таблица 11.2. Представления симметрии для d -орбиталей в различных группах симметрии

Координационное число	Конфигурация	Группа симметрии	Представление симметрии				
			d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4	Тетраэдр	T_d	e	e	t_2	t_2	t_2
	Квадрат	D_{4h}	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_g	e_g
5	Квадратная пирамида	C_{4v}	a_1	b_1	b_2	e	e
	Тригональная бипирамида	D_{3h}	a'_1	e'	e'	e''	e''
6	Октаэдр	O_h	e_g	e_g	t_{2g}	t_{2g}	t_{2g}

11.3.2. Количественная оценка расщеплений

Применение методов теории групп позволяет провести расчет величины расщеплений уровней d -орбиталей центрального иона в полях лигандов различной симметрии. Именно этот подход был применен в работе Г. Бете.

Для случая электронной конфигурации d^1 достаточным оказывается более простой расчет, использующий теорию возмущений (см. разд. 1.5). Потенциал V в выражении (11.1) можно рассматривать как относительно малое (по сравнению с внутриатомными взаимодействиями) возмущение. Тогда, согласно теории возмущения для вырожденного случая, поправки ϵ_k к энергиям каждой отдельной d -орбитали можно вычислить, решая секулярное уравнение пятого порядка (терм ${}^2D$ пятикратно вырожден, квантовые числа m варьируют от -2 до 2):

$$|v_{mm'} - \delta_{mm'} \epsilon_k| = 0, \quad (11.8)$$

где $v_{mm'}$ — матричные элементы возмущения потенциалом лигандов V [соотношение (11.3)] вычисляются как

$$v_{mm'} = \sum_j^N e q_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi_m^* \psi_{m'}}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} d\tau, \quad (11.9)$$

причем ψ_m^* , ψ_m' — функции d -орбиталей в сферических координатах (см. табл. 2.4).

Хотя вычисления матричных элементов (11.9) достаточно сложны, тем не менее они могут быть полностью проведены в аналитической форме. Путь расчета подробно разобран в монографиях, посвященных ТКП. Результаты расчетов табулированы.

Таблица 11.3. Относительные энергии D -орбиталей при различных конфигурациях лигандов X (в единицах Dq). Ось z является осью высшего порядка

Координационное число	Тип комплекса	Конфигурация	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2	MX_2	Линейная	10,28	-6,28	-6,28	1,14	1,14
4	MX_4	Тетраэдрическая	-2,67	-2,67	1,78	1,67	1,78
5	MX_5	Квадратная	-4,28	12,28	2,28	-5,14	-5,14
		Квадратная пирамида	0,86	9,14	-0,86	-4,57	-4,57
6	MX_6	Тригональная бипирамида	7,07	-0,82	-0,82	-2,72	-1,72
		Октаэдрическая	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00
8	MX_8	Кубическая	-5,34	-5,34	3,56	3,56	3,56
		Квадратная антипризма	-5,34	-0,89	-0,89	3,56	3,56

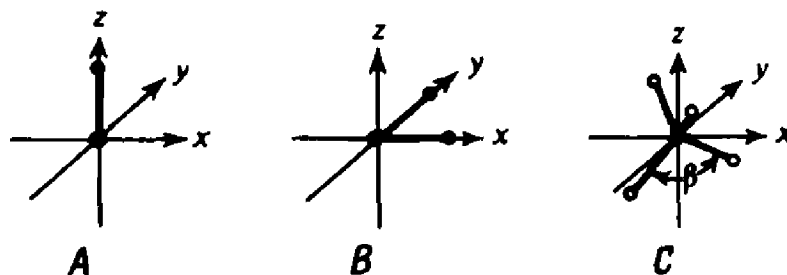


Рис. 11.5. Иллюстрация трех первичных групп лигандов ML , ML_2 и ML_4

Поскольку приближение точечных лигандов для многих случаев оказывается слишком упрощенным, важно знать не столько абсолютные значения ϵ_k , сколько их относительные величины в полях различной симметрии. Последние удобно выразить в единицах эмпирического параметра Dq октаэдрической конфигурации лигандов. Данные для наиболее важных конфигураций приведены в табл. 11.3.

Эти данные использованы при построении картины расщепления d -орбиталей на рис. 11.4. Обратимся к ним позднее, при рассмотрении вопроса об энергиях стабилизации кристаллическим полем.

Как видно из соотношения (11.9), матричные элементы возмущений уровней d -орбиталей рассчитываются как аддитивные функции. Это позволяет предложить весьма полезный способ аддитивного расчета относительных энергий расщеплений d -орбиталей при различных конфигурациях лигандов, составляя полную конфигурацию всего из трех типов так называемых первичных групп (Кришнамурти, Шаап, 1970). Первичные группы представлены на рис. 11.5.

Таблица 11.4. Относительные энергии d -орбиталей для трех первичных геометрических конфигураций лигандов (в единицах Dq)

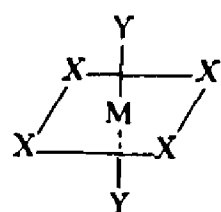
Координатное число	Тип группы	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	(A)	5,14	-3,14	-3,14	0,57	0,57
2	(B)	-2,14	6,14	1,14	-2,57	-2,57
	(C) Правильный тетраэдр ($\beta = 109^\circ 28'$)	-2,67	-2,67	1,78	1,78	1,78
4	(C) Вытянутый тетраэдр ($\beta = 90^\circ$)	0,64	-5,14	-2,64	3,57	3,57
	(C) Сплюснутый тетраэдр ($\beta = 120^\circ$)	-3,70	-1,43	4,30	0,465	0,465
	1 лиганд на оси z	5,14	-3,14	-3,14	0,57	0,57
	1 лиганд на оси z	5,14	-3,14	-3,14	0,57	0,57
6	2 лиганда в плоскости xy	-2,14	6,14	1,14	-2,57	-2,57
	2 лиганда в плоскости xy	-2,14	6,14	1,14	-2,57	-2,57
	Суммарная энергия 6 лигандов октаэдра	6,00	6,00	-4,00	-4,00	-4,00

В табл. 11.4 приведены величины относительных энергий d -орбиталей для первичных групп.

Чтобы вычислить, например, энергии расщепления d -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов, нужно составить октаэдрическую конфигурацию из двух первичных групп (А) и двух групп (В). Тогда потенциал в октаэдрическом поле имеет вид

$$V_{\text{окт}} = 2v_{(A)} + 2v_{(B)}.$$

Изложенный аддитивный способ подсчета относительных расщеплений особенно полезен, когда необходимо оценить картину расщеплений в комплексе, имеющем неэквивалентные лиганды. Рассмотрим, например, расчет расщепления уровней d -орбиталей в октаэдрическом комплексе типа XXI.



XXI D_{4h}

Конфигурацию XXI можно составить из двух первичных групп MX_2 типа (В) и двух первичных групп

типа (А) MY . Результаты расчета будут выражены через два эмпирических параметра: Dq_x и Dq_y , каждый из которых характеризует величину расщепления $\Delta = 10Dq$ в октаэдрических комплексах MX_6 и MY_6 :

Энергия d -орбиталей	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2 лиганда — первичная группа (А)	$10,28Dq_y$	$-6,28Dq_y$	$-6,28Dq_y$	$1,14Dq_y$	$1,14Dq_y$
4 лиганда X — первичная группа (В)	$-4,28Dq_x$	$12,28Dq_x$	$2,28Dq_x$	$-5,14Dq_x$	$-5,14Dq_x$
Сумма ($Dq_y = 1,25Dq_x$)	$8,57Dq_x$	$4,43Dq_x$	$-5,37Dq_x$	$-3,715Dq_x$	$-3,715Dq_x$
Симметрия d -орбитали (D_{4h})	a_{1g}	b_{1g}	b_{2g}	e_g	e_g

Задача 11.4. Сопоставьте полученную в данном расчете картину расщепления уровней в *транс*-дизамещенном октаэдре с расщеплением в октаэдре MX_4Y_2 на рис. 11.4. Укажите, удлиненные или укороченные связи M—Y имеются в виду (точечные заряды лигандов X и Y предположите равными).

Задача 11.5. Составьте схемы расщепления уровней d -орбиталей в *цис*-октаэдре MX_4Y_2 и MX_3Y_3 , полагая $Dq_y = 1,25Dq_x$.

11.3.3. Спектрохимический ряд

Представляется важным получить представление о порядке величин $\Delta = 10Dq$. Эти значения могут быть взяты из экспериментальных данных о спектрах поглощения октаэдрически координирован-

ных ионов, обладающих одним электроном в d -оболочке (терм основного состояния ^2D).

На рис. 11.6 показан спектр поглощения октаэдрического комплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

В длинноволновой области имеется полоса слабой интенсивности с максимумом поглощения $20\,400\text{ см}^{-1}$. Эта полоса, соответствующая фиолетовой окраске растворов комплекса, отсутствует в безводном сульфате или хлориде трехвалентного титана. Природа ее связана с расщеплением d -уровней в октаэдрическом поле и электронным переходом с t_{2g} - на e_g -уровень (см. рис. 11.4). Энергия этого перехода приравнивается к разности энергий t_{2g} - и e_g -уровней, т. е. $10Dq$. При

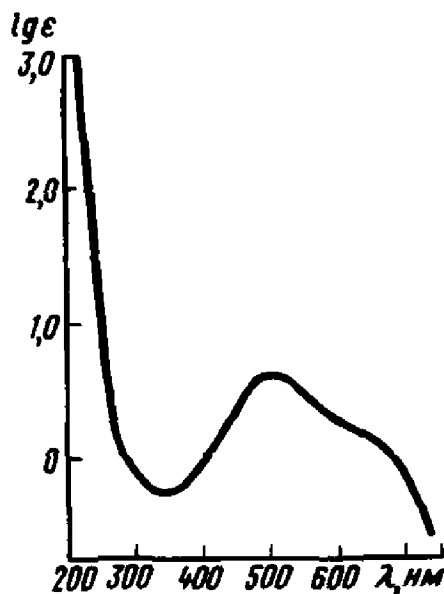


Рис. 11.6. Спектр поглощения $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

наличии более чем одного электрона в центральном ионе необходимо внести дополнительные поправки, чтобы получить величину $10Dq$, но порядок этой величины правильно передается энергией самого длинноволнового спектрального перехода в комплексе. В общем, величины $10Dq$ варьируют для разных центральных ионов и лигандов в интервале 1—4 эВ (8000 — $35\,000\text{ см}^{-1}$).

Следует подчеркнуть малую интенсивность d — d -переходов в октаэдрических комплексах. В октаэдрическом окружении при наличии центра инверсии сохраняется правило отбора $\Delta L = \pm 1$ (см. разд. 3.9). Следовательно, d — d -переходы ($\Delta L = 0$) запрещены по симметрии. Проявление полос d — d -переходов обусловлено электронно-колебательными взаимодействиями. В результате непрерывного колебательного движения атомов в молекулах некоторые из них (при не полностью симметричных колебаниях) в каждый определенный момент времени оказываются слабо искаженными по сравнению с идеальной октаэдрической геометрией. При таких искажениях становится возможным наблюдать слабоинтенсивные полосы поглощения формально запрещенных электронных переходов.

На основании изучения большого экспериментального материала по электронным спектрам поглощения комплексов и оценочных расчетов удалось сформулировать ряд правил о зависимости величины $10Dq$ от типа центрального иона и лиганда. Наиболее важное из них *правило спектروхимического ряда*.

Величина $10Dq$ возрастает слева направо в следующем ряду наиболее характерных лигандов, причем указанный порядок не меняется для различных центральных ионов:



где Py — пиридин; En — этилендиамин.

Кроме этого правила отметим еще два достаточно общих положения.

При одинаковом лигандном окружении наибольшая величина $10Dq$ соответствует комплексам центральных ионов с наибольшими зарядами. Например, $10Dq$ для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ равна $\approx 20\,000\text{ см}^{-1}$, а для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \approx 9700\text{ см}^{-1}$.

Величина $10Dq$ для комплексов ионов переходных металлов, принадлежащих к разным периодам периодической системы, но имеющих одинаковую электронную оболочку, примерно постоянна при однотипном лигандном окружении.

Задача 11.6. Как видно из рис. 11.6, полоса поглощения $d-d$ -перехода в комплексе $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ сильно размыта, что обусловлено электронно-колебательными эффектами, но все же, как ожидается из картины расщепления уровней в октаэдрическом поле, в спектре водного раствора комплекса $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеется всего одна полоса электронного перехода. Если же определить спектр поглощения этого комплекса в твердой фазе, то обнаруживаются две полосы $d-d$ -переходов при $15\,000$ и $18\,300\text{ см}^{-1}$. Объясните происхождение этих полос, отнесите их к определенным электронным переходам, свяжите объяснение с изменением структуры координационного узла комплекса в кристаллическом состоянии по сравнению с состоянием в растворе.

Задача 11.7. Ион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ в комплексе $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ имеет структуру сплюснутого тетраэдра ($\beta \approx 120^\circ$). Объясните происхождение трех полос поглощения в спектре этого комплекса в ближней ИК-области (около 9000 , 8000 и 5000 см^{-1}).

11.3.4. Комплексы сильного и слабого полей.

ТКП и магнитные свойства комплексов

До сих пор мы ограничивались рассмотрением комплексов только тех центральных ионов, в d -оболочке которых содержится только один электрон. Оценка величины $10Dq$ и относительных энергий расщеплений d -орбиталей позволяет подойти к простому, но достаточно надежному описанию распределения нескольких электронов по d -орбиталям центрального иона. Ясно, что результат этого распределения электронов в незамкнутой оболочке определит число неспаренных электронов в комплексе и, следовательно, его магнитные свойства.

При этом, как и в случае многоэлектронных атомов, необходимо учесть и количественно оценить два главных эффекта, действующих часто в противоположных направлениях: стремление электронов

образовать полностью заполненную оболочку и тенденцию к образованию электронной конфигурации с максимальным числом неспаренных спинов.

Рассмотрим вначале правильную октаэдрическую конфигурацию лигандов относительно центрального иона. Расщепление уровней энергии d -орбиталей в этой конфигурации показано на рис. 11.2. Нетрудно видеть, что для случаев одного, двух и трех электронов возможен только один вариант размещения электронов, показанный схематически в табл. 11.5. Для конфигурации d^8 и d^9 (как и для d^{10}) есть только один способ размещения электронов на t_{2g} - и e_g -уровнях, при котором требования максимальной мультиплетности и максимального количества электронов на низшем энергетическом уровне удовлетворяются одновременно.

Однако для d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -электронных конфигураций возможен выбор между двумя способами размещения. Они отличаются тем, что в первом случае низший t_{2g} -уровень заселяется настолько полно, насколько это допускает общее число электронов. Во втором варианте определяющим служит требование наибольшего числа неспаренных электронов. Ясно, что выбор между этими двумя возможностями заполнения электронной оболочки центрального иона будет в основном зависеть от величины расщепления t_{2g} - и e_g -уровней, т. е. от параметра $10Dq$. Если эта величина большая, как для лигандов, находящихся в правой части спектрохимического ряда, то центральный ион сформирует электронную оболочку с наибольшим числом электронов на нижнем t_g -уровне. Этот вариант соответствует сильному электростатическому полю лигандов, сами лиганды, создающие такое поле, называют *лигандами сильного поля*, а комплексы — *низкоспиновыми*.

При относительно малых величинах расщеплений, возникающих в слабых полях лигандов (левая часть спектрохимического ряда), тенденция к образованию термов с максимальной мультиплетностью оказывается преобладающей. Этот вариант отвечает случаю слабого поля лигандов, комплексы такого типа называются *высокоспиновыми*.

Приведенные в табл. 11.5 теоретически ожидаемые величины магнитных моментов рассчитаны в предположении, что они имеют чисто спиновую природу и зависят только от числа неспаренных электронов по соотношению (3.87). Из сравнения с приведенными экспериментальными величинами для различных лигандных окружений видно, что, хотя в комплексах центральных ионов с большим числом d -электронов и наблюдаются заметные отклонения вследствие спин-орбитального взаимодействия, тем не менее по величине магнитного момента комплекса практически всегда можно уверенно установить количество неспаренных электронов центрального иона и отнести комплекс к высокоспиновому или низкоспиновому типу.

Таблица 11.5. Распределение электронов в октаэдрических комплексах для слабого и сильного поля лигандов, рассчитанные и экспериментальные значения магнитных моментов комплексов

Число электронов	Центральный ион	Слабое поле лигандов				Сильное поле лигандов			
		электронная конфигурация	число несвязанных электронов	теоретический магнитный момент β_M	экспериментальный магнитный момент β_M	электронная конфигурация	число несвязанных электронов	теоретический магнитный момент β_M	экспериментальный магнитный момент β_M
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	(<i>t_g</i>) ¹	1	1,73	1,65—1,78	—	—	—	—
2	V ³⁺	(<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹	2	2,83	2,75—2,85	—	—	—	—
3	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	(<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹	3	3,87	3,7—4,0	—	—	—	—
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	(<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹	4	4,90	4,75—5,00	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹	2	2,83	3,18—3,30
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	(<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹	5	5,92	5,65—6,10	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ¹	1	1,73	1,8—2,5
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ¹ (<i>t_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹	4	4,90	4,3—5,7	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ²	0	0	0
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹	3	3,87	4,3—5,2	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ¹	1	1,73	1,8—2,0
8	Ni ²⁺	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ¹ (<i>e_g</i>) ¹	2	2,83	2,8—3,5	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ¹	2	2,83	2,8—3,5
9	Cu ²⁺	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ¹	1	1,73	1,7—2,2	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ²	1	1,73	1,7—2,2
10	Zn ²⁺	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ²	0	0	0	(<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>t_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ² (<i>e_g</i>) ²	0	0	0

Так, например, для комплексов $[\text{FeF}_6]^{3-}$ магнитный момент, определенный экспериментально в растворе, равен $\sim 6,0\beta_{\text{м}}$. Это согласуется с магнитным моментом, ожидаемым для высокоспинового комплекса с пятью неспаренными электронами, а также с тем, что величина $\Delta = 10Dq$ для фтора, находящегося в левой части спектрохимического ряда, равна $13\,900\text{ см}^{-1}$. Для другого комплекса железа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $\Delta \approx 30\,000\text{ см}^{-1}$ и его магнитный момент равен $\approx 1,8\beta_{\text{м}}$.

Для тетраэдрических комплексов также возможен простой анализ, аналогичный описанному выше для октаэдрических комплексов. Хотя для некоторых конфигураций d -электронов в тетраэдрическом поле лигандов теоретически можно ожидать низкоспиновые состояния комплексов, однако следует иметь в виду соотношение (11.7). Оно указывает, что тетраэдрическое поле лигандов является весьма слабым по сравнению с октаэдрическим. Действительно, низкоспиновые тетраэдрические комплексы неизвестны даже для лигандов, находящихся в самой правой части спектрохимического ряда (11.10).

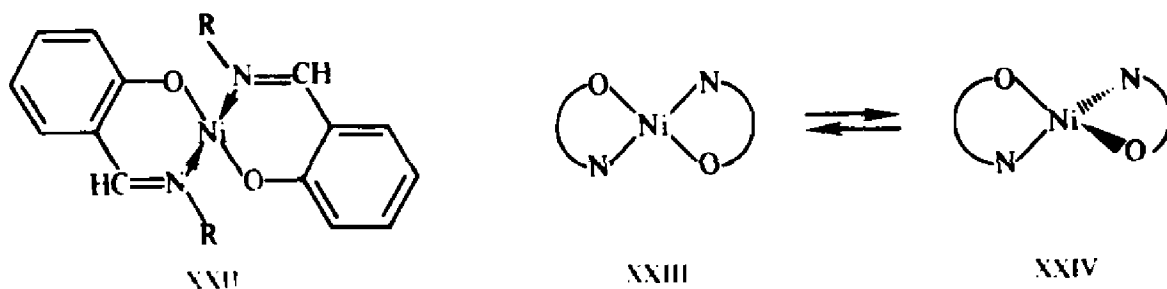
Задача 11.8. Определите конфигурации d -электронов центрального иона в тетраэдрических комплексах, для которых теоретически возможны низкоспиновые состояния.

Тетрагональное искажение октаэдрической конфигурации координационного узла снимает, как видно из рис. 11.4, вырождение e_g -орбиталей октаэдра. Этот эффект, если величина его достаточна, чтобы привести к заметному расщеплению e_g -уровня, может иметь особенно интересные магнетохимические следствия для d^8 -электронной конфигурации. В сильном поле комплексы соответствующих октаэдрически координированных центральных ионов могут стать низкоспиновыми, т. е. диамагнитными.

Хотя для искаженных октаэдрических комплексов ионов такой результат еще не был экспериментально замечен, но, по существу, именно этот эффект объясняет диамагнетизм плоских комплексов Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Rh^{1+} , Au^{3+} . Действительно, плоскую конфигурацию можно рассматривать как предельно вытянутый вдоль одной оси октаэдр. Как видно из рис. 11.4 и данных табл. 11.3, расщепление высших орбиталей типа b_{1g} и b_{2g} в квадратных комплексах весьма велико. Поэтому до настоящего времени не известны высокоспиновые плоские комплексы ионов d^8 .

На примере комплексов с d^8 -электронной оболочкой центрального иона отчетливо иллюстрируется значение магнетохимических данных для решения некоторых стереохимических задач координа-

ционных соединений. Для N-замещенных бис-салицилальдиминатов никеля XXII возможны либо плоская (наиболее характерная для ионов d^8), либо тетраэдрическая конфигурация связей центрального иона. Действительно, если заместитель R при азоте — *n*-алкильная группа, комплексы XXII диамагнитны, как и ожидается для плоской координации XXIII:



Однако для комплекса XXII [$R = C(CH_3)_3$] измеренный в растворе магнитный момент равен $3,3\beta_m$, что свидетельствует о наличии двух неспаренных электронов центрального иона и, следовательно, тетраэдрической структуры молекул XXIV. В случаях, когда R — вторичная алкильная группа (*изо*- C_3H_7 , циклогексил), измеренный магнитный момент имеет промежуточное значение между 0 и $3,3\beta_m$. Этот результат говорит о конформационном равновесии в растворе $XXIII \rightleftharpoons XXIV$. Содержание парамагнитного тетраэдрического комплекса и наблюдаемый эффективный магнитный момент в растворе зависят от температуры последнего.

11.3.5. Энергия стабилизации кристаллическим полем

Представления о сильных и слабых полях лигандов, а также данные об относительных энергиях *d*-орбиталей в полях различной симметрии привлекаются в рамках ТКП для объяснения предпочтительности того или иного типа координации в зависимости от электронной конфигурации центрального иона. С этой целью вводится понятие энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). ЭСКП оценивается по отношению к нерасщепленному электронному уровню в поле лигандов сферической симметрии с помощью данных табл. 11.3. Необходимо установить электронную конфигурацию центрального иона в сильном или слабом поле лигандов и подсчитать общую энергию электронов.

Результаты таких подсчетов сведены в табл. 11.6.

При использовании результатов табл. 11.6 следует иметь в виду, что нельзя прямо сравнивать ЭСКП для низкоспиновых и высоко-

Таблица 11.6. ЭСКП для комплексов центральных ионов с различными электронными конфигурациями (в единицах Dq) в различных полях лигандов

Центральный ион		Октаэдр		Квадрат		Тетраэдр*
электронная конфигурация	примеры	слабое поле	сильное поле	слабое поле	сильное поле	слабое поле
d^0	$\text{Na}^+, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0	0
d^1	$\text{Ti}^+, \text{V}^{4+}, \text{U}^{4+}$	-4	-4	-5,14	-5,14	-2,67
d^2	$\text{Ti}^{2+}, \text{V}^{3+}$	-8	-8	-10,28	-10,28	-5,34
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	-12	-12	-14,56	-14,56	-3,56
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	-6	-16	-12,28	-19,70	-1,78
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Os}^{3+}$	0	-20	0	-24,84	0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ir}^{3+}$	-4	-24	-5,14	-29,12	-2,67
d^7	$\text{Co}^{2+}, \text{Rh}^{2+}$	-8	-18	-10,28	-26,56	-3,56
d^8	$\text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$	-12	-12	-14,56	-24,56	-3,56
d^9	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}$	-6	-6	-12,28	-12,28	-1,76
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Ag}^+$	0	0	0	0	0

* Поскольку тетраэдрические комплексы сильных полей неизвестны, данные расчета для них не приводятся.

спиновых комплексов. В последнем случае нужно учесть, что электроны центрального иона стремятся занимать отдельные орбитали.

При этом на каждый электрон выигрывается энергия, равная обменному интегралу K_{ij} (i, j — индексы d -орбиталей), частично компенсирующая или даже превышающая потерю в орбитальной энергии. Кроме того, необходимо помнить о приближенности основных положений ТКП, поэтому при пользовании ЭСКП наиболее важно учитывать не числовые результаты, а тенденции.

Из данных табл. 11.6 ясно, что для d^0 -, d^{10} -электронных конфигураций, а также для конфигурации d^5 в случае слабого поля лигандов ЭСКП равно нулю. Поэтому для комплексов соответствующих центральных ионов (см. табл. 11.6) характерны лишь октаэдрическая и тетраэдрическая (четыре лиганда) координации, ожидаемые на основании теории ОЭПВО. Тетраэдрическую координацию имеют ионы $[\text{FeCl}_4]^{1-}$, MnO_4^- , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Вообще тетраэдрическая координация — относительно редкий (по сравнению с плоской) случай структуры координационных соединений. Наиболее характерные примеры известны для комплексов центральных ионов типа d^7 , например $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Стабилизация тетраэдрического координационного узла для ионов понятна из

сравнения ЭСКП тетраэдрических систем с октаэдрическими и плоскими в слабом поле лигандов. Из данных табл. 11.6 вытекает также особая устойчивость октаэдрической структуры для ионов d^6 в сильном поле и плоской для ионов типа d^9 .

Значения ЭСКП широко привлекаются также для качественной интерпретации многих свойств координационных соединений: теплот образования, теплот гидратации ионов, констант устойчивости, реакционной способности.

11.3.6. Более строгое рассмотрение расщепления уровней для d^n -конфигураций центральных ионов

Если центральные ионы содержат в d -оболочке более одного электрона, необходимо принимать во внимание межэлектронное взаимодействие, которое в предыдущем рассмотрении явно не учитывалось. Схема расчета расщеплений энергетических состояний таких ионов в полях лигандов значительно усложняется и требует в общем случае теоретико-группового анализа. Отметим наиболее существенные моменты.

В слабых полях, создаваемых лигандами, можно считать, что взаимодействие между d -электронами существенно сильнее, чем их взаимодействие с заряженными лигандами, которые можно рассматривать как возмущение. Энергетические состояния системы d^n -электронов можно тогда классифицировать в рамках схемы Рассела—Саундерса (см. разд. 3.6.2).

Расчет расщеплений производится так же, как с потенциалом (11.3), но в качестве волновых функций при вычислениях матричных элементов (11.9) должны фигурировать функции LS -терма $\Psi(L, M, S, M_S)$, создаваемые из микросостояний соответствующего терма (см. разд. 3.7). Расчеты показывают, что в октаэдрическом и тетраэдрическом, а также кубическом электростатических полях лигандов термы центрального иона независимо от мультиплетности расщепляются следующим образом:

$$\begin{aligned} S &\rightarrow A_1(1); P \rightarrow T_1(3); \\ D &\rightarrow E(2) + T_2(3); \\ F &\rightarrow A_2(1) + T_1(3) + T_2(3); \\ G &\rightarrow A_1(1) + E(2) + T_1(3) + T_2(3). \end{aligned} \tag{11.11}$$

Обозначения A, E, T и индексы имеют тот же смысл обозначений степени вырождения и симметрии, что и описанные в разд. 11.3.2. Прописные буквы используют для классификации симметрии волновой функции многоэлектронной системы, тогда как строчные a, e, t применяют для систематизации волновых функций отдельных

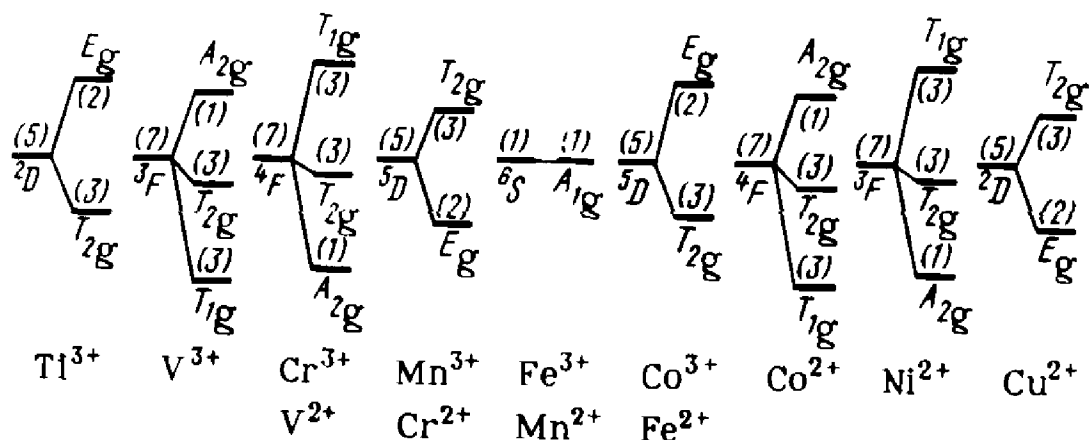
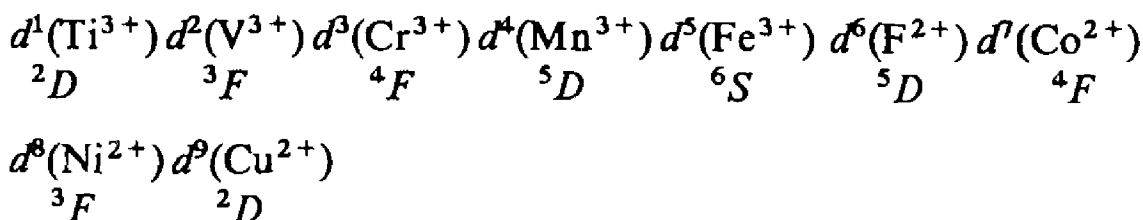


Рис. 11.7. Расщепление термов основного состояния ионов от Ti^{3+} до Cu^{2+} в октаэдрическом поле. Цифра в скобках — степень вырождения уровня

орбиталей. В скобках указана степень вырождения каждого расщепленного уровня.

Термы основных состояний ионов переходных металлов третьего периода легко устанавливаются по правилам, описанным в разд. 3.7:



Расположение термов симметрично относительно S -терма d^5 -конфигурации. Диаграммы расщепления уровней термов по схеме (11.11) также симметричны относительно терма d^5 -конфигурации (рис. 11.7).

Конфигурациям d^1 и d^9 соответствуют эквивалентные диаграммы расщепления, но с обращенным порядком энергетических состояний E_g и T_{2g} *.

Подобные аргументы справедливы также для d^2 - и d^8 -, d^3 - и d^7 -, d^4 - и d^6 -конфигураций. В случае слабого поля выполняется также еще одно правило дополненности: d^n и d^{5-n} имеют одинаковые расщепления, но с обращенным порядком состояний. Таким образом, появляются дополнительные пары: d^1 и d^4 , d^2 и d^3 . В итоге в случае слабых полей лигандов требуются расчеты только для d^1 - и d^2 -конфигураций. Диаграмма расщепления основного терма d^1 -

*Подчеркнем, что речь идет не об обращении порядка t_{2g} - и e_g -орбиталей d -электронов. Для d^9 -конфигурации в октаэдрическом поле заполнение этих орбиталей соответствует данным в табл. 11.5. Но волновая функция девятиэлектронной системы, записанная в виде соответствующего определителя Слэтера, при таком заполнении относится к представлению E_g (двукратное вырождение).

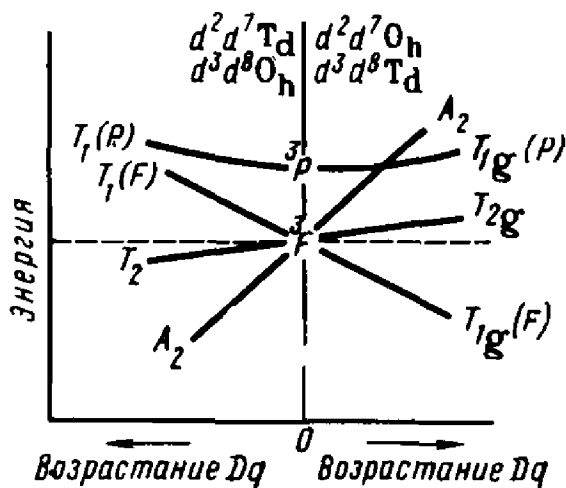


Рис. 11.8. Диаграмма Орела для комплексов d^2 , d^3 , d^7 и d^8

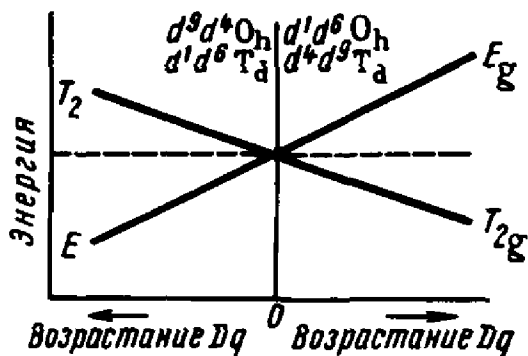
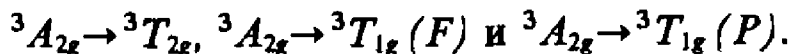


Рис. 11.9. Диаграмма Орела для комплексов d^1 , d^4 , d^6 и d^9

и d^2 -конфигураций в слабых октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов показана на рис. 11.8, 11.9.

Для тетраэдрического поля лигандов порядок расположения расщепленных состояний каждого терма обращен по сравнению с октаэдрическим полем, поэтому диаграммы расщепления на рис. 11.8 и 11.9, называемые *диаграммами Орела*, исчерпывают все возможности для d^1 — d^9 -конфигураций центральных ионов в тетраэдрическом и октаэдрическом полях лигандов. Кроме того, показано расщепление лишь термов основных состояний, которое, как можно видеть, возрастает с увеличением силы поля лигандов. В общем случае, пользуясь схемой составления термов многоэлектронных атомов из микросостояний и определив термы возбужденных состояний, можно затем по правилам (11.11) получить, учитывая условия дополнителности, полные диаграммы расщеплений. Знание их особенно важно для интерпретации электронных спектров поглощения. Так, из схемы расщепления на рис. 11.8 следует, что для октаэдрических комплексов Ni^{2+} (d^8) в длинноволновой области поглощения возможны три разрешенных правилами отбора ($\Delta S=0$, $\Delta L=\pm 1$) электронных перехода:



Действительно, как видно из рис. 11.10, в области d — d -переходов октаэдрических комплексов никеля четко проявляются три полосы поглощения, относимые к названным электронным переходам.

В случае сильных полей лигандов расщепление d -уровней многоэлектронных ионов нельзя описать с помощью диаграмм (см. рис. 11.8 и 11.9). В сильных полях лигандов взаимодействие d -электронов с лигандами превышает электростатическое взаимодействие между d -электронами. Следовательно, LS -связь нарушается и каждый d -электрон выбирает ту орбиталь, на которой его оттал-

кивание от отрицательных зарядов лигандов минимально. Поскольку на каждой орбитали не может быть более двух электронов, схема заполнения d -орбиталей электронами в сильном поле лигандов соответствует представленной в табл. 11.5.

Наиболее общий случай — так называемые произвольные поля лигандов, промежуточные между слабыми и сильными. Методы расчета расщеплений уровней при этом еще более усложняются. Я. Танабе и С. Сугано (1954) выполнили расчеты расщеплений в произвольных полях для различных d^n -конфигураций и представили результаты расчетов в виде диаграмм зависимости расщепления термов от силы поля ($\Delta = 10Dq$). Эти диаграммы приведены во многих справочниках и монографиях по химии координационных соединений. Как и диаграммы Оргела, они весьма полезны при интерпретации спектров поглощения.

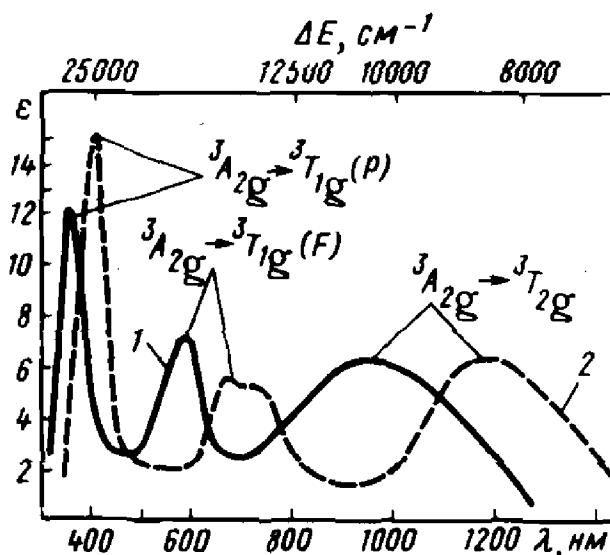


Рис. 11.10. Молярный коэффициент экстинкции ϵ для некоторых комплексов Ni (II) в растворе нитрометана:
1 — $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{ClO}_4)_2$;
2 — $\text{Ni}[\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]_6(\text{ClO}_4)_2$

11.4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Теория кристаллического поля (ТКП) — чрезвычайно ценная модель описания свойств координационных соединений, которая основана на рассмотрении орбитальной структуры только одного центрального атома (иона) координационного соединения и не учитывает орбитали лиганда.

В связи с этим ТКП в принципе не может учесть ряда важных эффектов, определяющих природу химической связи в координационных соединениях. Так, ТКП неприменима к π -комплексам с многоцентровыми орбиталями лигандов, в ТКП не укладываются представления о дативной связи, обусловленной донированием электронной плотности d -электронных пар на вакантные орбитали лиганда (связь, аналогичная донорно-акцепторной и играющая существенную роль при образовании некоторых комплексов сильных полей лигандов, например цианидных). Вообще все характеристики комплекса, проявляющиеся в поведении лиганда (необычные реакции координированных лигандов, перераспределение плотности несвязанных электронов в парамагнитных комплексах по орбиталям

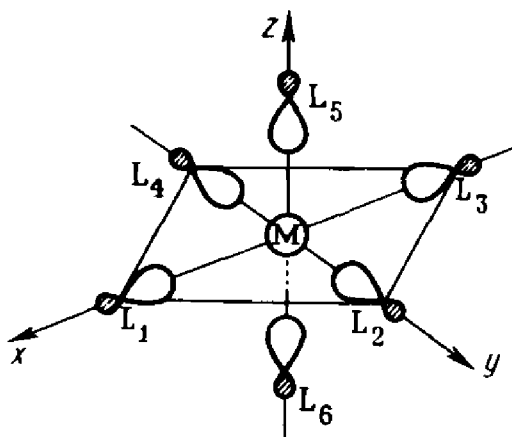


Рис. 11.11. σ -Орбитали лигандов $L(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{PMe}_3)$ октаэдрического комплекса ML_6^{k+} ($k=0, 1, \dots$)

лиганда, полосы металл-лигандных переходов в электронных спектрах и др.), остаются вне поля зрения ТКП.

Наиболее общий подход к рассмотрению электронной структуры комплексов связан с расчетами полных волновых функций комплекса как целого (а не только центрального иона по методу МО). В области координационных соединений обобщения, полученные на основе метода МО, названы *теорией поля лигандов*. Главная особенность ее состоит в том, что ввиду обычно высокой симметрии координационного узла МО молекулы или иона координационного соединения классифицируются по

представлениям симметрии и принципиальную схему их образования из орбиталей лигандов можно зачастую построить, не проводя конкретных расчетов.

11.4.1. МО координационных соединений с лигандами, имеющими σ -орбитали

Рассмотрим вначале наиболее простой, но весьма распространенный случай комплексов, образуемых лигандами L типа $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, NH_3 , H_2O , OH^- , H^- , которые используют для связывания с центральным атомом металла неподеленную гибридную пару электронов или пару электронов на s -орбиталях (гибрид-ион). Начнем рассмотрение с наиболее характерного типа координации — октаэдрического. Координационные связи в комплексе ML_6^{k+} , где M — переходный металл, образуются при донировании электронов с σ -

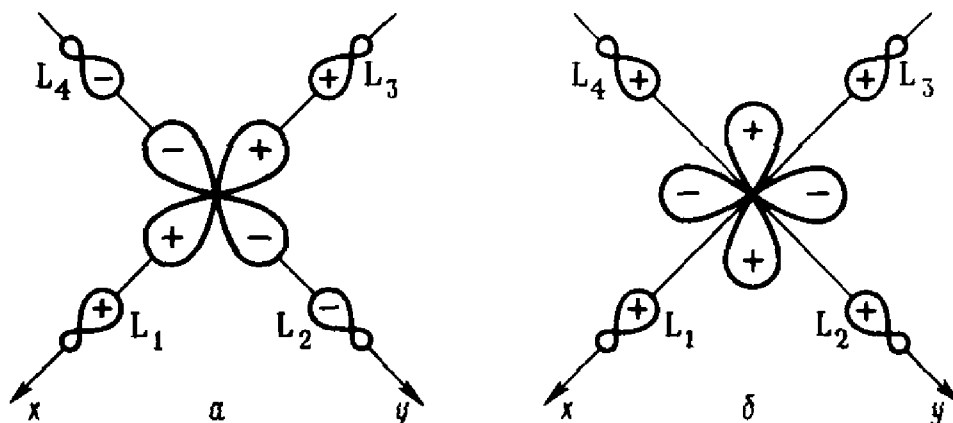


Рис. 11.12. Образование e_g -МО комплекса из $d_{x^2-y^2}$ -АО металла и групп новой орбитали ($\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$) (а); отсутствие перекрывания d_{xy} -АО металла с орбиталями лигандов (б)

орбиталей лигандов на вакантные $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -орбитали металла (возьмем атом металла третьего периода). Чтобы рассчитать валентные МО комплекса, выберем координатные оси, как показано на рис. 11.11, расположив вдоль них лиганды.

Полный базис валентных АО состоит из 15 орбиталей: девяти — металла, шести — лигандов. Только такие комбинации лигандных АО будут обобщаться в форме МО с различными орбиталями металла, которые преобразуются по одинаковым представлениям симметрии в точечной группе O_h (см. разд. 6.3). Нетрудно подобрать соответствующие комбинации σ -АО лигандов (называемые групповыми орбиталями). Они представлены в табл. 11.7.

Таблица 11.7. Валентные орбитали металла и групповые орбитали лигандов в октаэдрическом комплексе ML_6^{k+} (связывающие комбинации)

Металл	Лиганд	Представление симметрии
$4s$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}
$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1 - \sigma_3)$	t_{1u}
$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$	
	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_5 - \sigma_6)$	
$3d_{z^2} (3d_{2z^2 - x^2 - y^2})$	$\frac{1}{\sqrt{12}} (-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$	e_g
$3d_{x^2 - y^2}$	$\frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	
$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$	—	t_{2g}

Рис. 11.12, а иллюстрирует выбор групповой орбитали e_g -симметрии, комбинирующейся с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью металла. Из рис. 11.12, б ясно, почему любая комбинация σ -АО лигандов дает нулевое перекрывание с d -орбиталями металла типа t_{2g} .

На рис. 11.13 дана корреляционная диаграмма МО октаэдрического комплекса. Она строится исходя из правил качественной те-

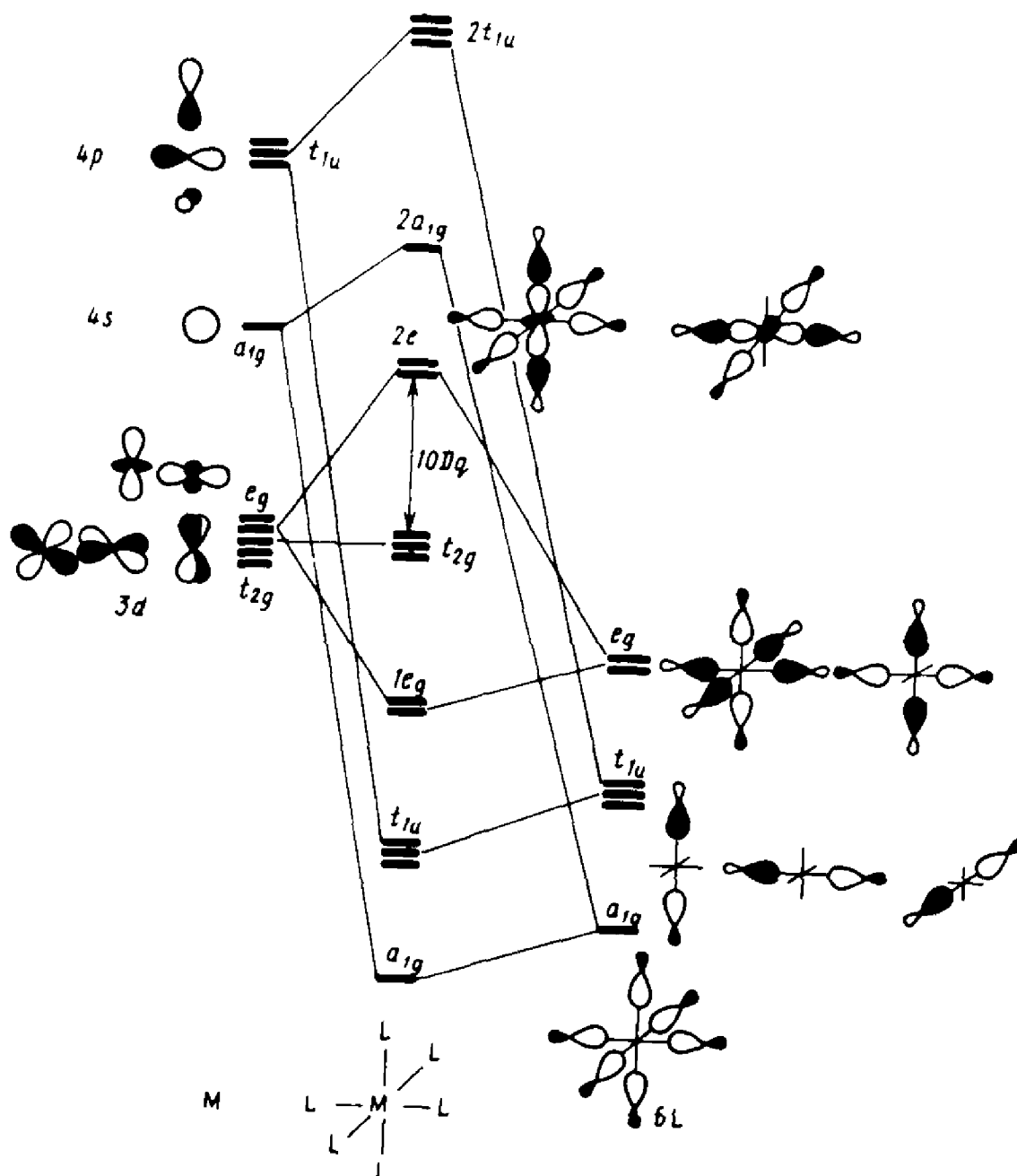


Рис. 11.13. Корреляционная диаграмма МО октаэдрического комплекса ML_6^{k+} , построенных в валентных орбиталях металла и групповых орбиталях лигандов: отдельно выделены групповые орбитали лигандов O_h -симметрии

ории МО (см. гл. 9). Имеются также многочисленные прямые расчеты электронного строения разнообразных комплексов ML_6^{k+} , выполненные в различных вариантах приближений, которые дают согласующуюся с диаграммой картину энергетических уровней.

Из диаграммы (см. рис. 11.13) следует, что в комплексе, образованном σ -лигандами и центральным атомом переходного металла, имеется шесть связывающих (a_{1g} , t_{1u} , $1e_g$) и три несвязывающих (t_{2g}) валентных электронных уровня, на которых можно разместить 18 электронов. Если каждый из шести лигандов октаэдрического комплекса вносит по 2 σ -электрона, это означает, что

устойчивой конфигурацией центрального иона или атома будет 6-электронная.

В согласии с ТКП граничными орбиталями комплекса являются орбитали t_{2g} - и $2e_g$ -типа. Однако если t_{2g} -орбитали в случае комплексов с σ -лигандами действительно представляют собой локализованные d -орбитали центрального атома, то орбитали $2e_g$ делокализованы и содержат вклад орбиталей лиганда (см. рис. 11.13). Поскольку эти орбитали имеют антисвязывающий характер, их заселение ведет к разрыхлению связей М—L. Так, для низкоспинового комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, в котором $2e_g$ -орбитали не заселены, длины связей Co—N равны 0,194 нм, тогда как в высокоспиновом комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, где эти орбитали заполняются, длины связей Co—N увеличиваются до 0,211 нм.

11.4.2. МО координационных соединений с лигандами, имеющими p - и π -орбитали

В более общем случае, чем рассмотренный выше, лиганды L, например галогены, могут образовывать связи с центральным ионом также за счет своих p -АО, оси которых ориентированы перпендикулярно связям М—L. При этом создается возможность π -связывания двух типов. На рис. 11.14, а — в показаны два вида групповых π -орбиталей лигандов. Групповые орбитали первого типа способны

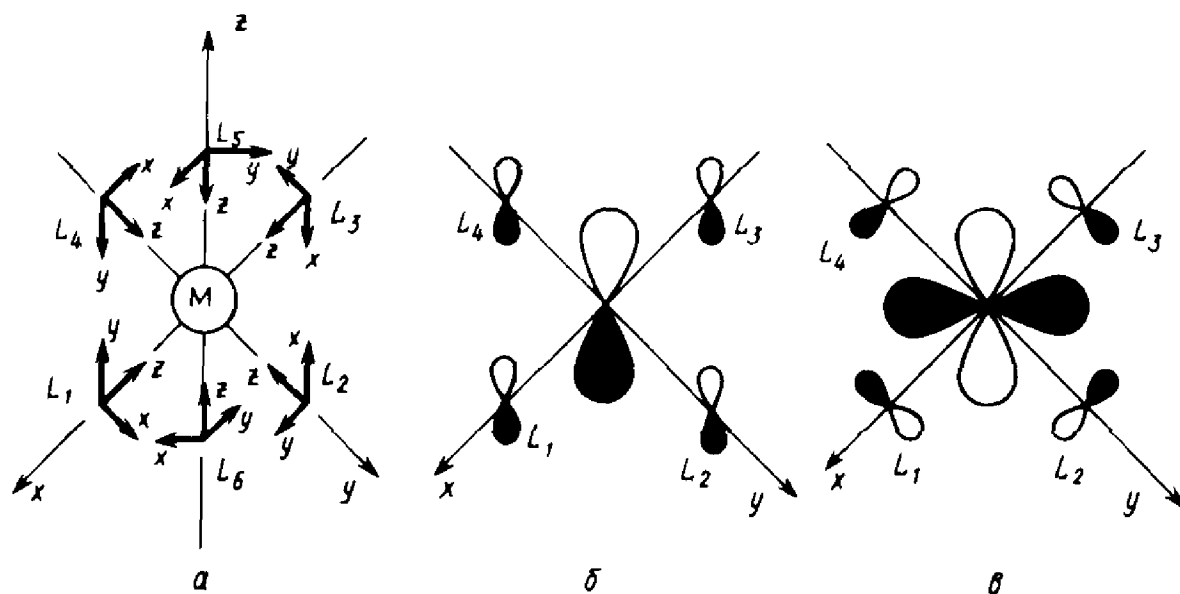


Рис. 11.14. Общая и локальная системы координат для октаэдрического комплекса ML_6^{k+} :

σ -орбитали лигандов направляются по локальным z -осям, орбитали π -типа — по осям x и y (а); π -орбиталь на основе p -АО металла и p -АО лигандов (б); одна из трех t_{2g} -групповых орбиталей

лигандов $\frac{1}{2}(\pi_{1x} + \pi_{2y} + \pi_{3z} + \pi_{4x})$, способная к перекрыванию с d_{xy} -АО (t_{2g}) металла (в)

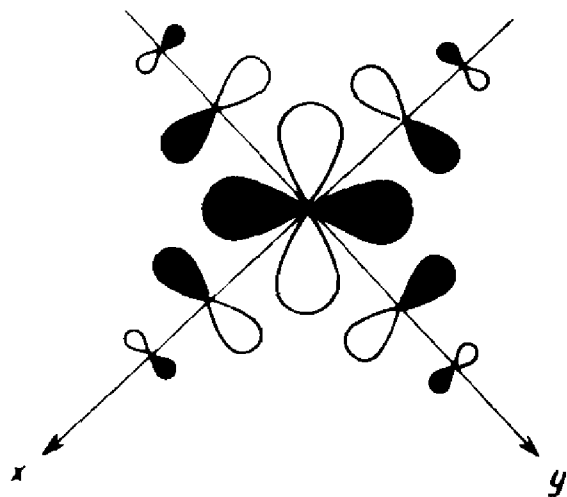


Рис. 11.15. t_{2g} -МО $\text{Cr}(\text{CO})_6$, обеспечивающая дативную связь $\text{M} \rightarrow \text{C}$ при донировании электронов с d_{xy} -АО Cr на π^* -МО $\text{C} \equiv \text{O}$

с лигандами, обуславливающих передачу электронной плотности с заполненных t_{2g} -АО металла на вакантные p -, а также π^* -орбитали лиганда.

Другая особенность образования связей центрального атома металла с лигандами, обладающими p -орбиталями, состоит в том, что последние образуют отдельную систему p_π -орбиталей t_{2u} -симметрии. Они вместе с σ -орбиталями той же симметрии могут взаимодействовать с p -АО (t_{1u}) центрального атома металла. Поскольку σ -перекрывание намного больше, чем π -перекрывание, можно в первом приближении пренебречь π -взаимодействием и относить p_π -ряд лигандных орбиталей t_{1u} -симметрии к несвязывающему типу. Это дает возможность рассматривать комплексы с заполненными электронами p -орбиталями (галогены) в рамках схемы (см. рис. 11.13).

образовать π -МО комплекса при перекрывании с p -АО металла. Групповые орбитали лигандов (см. рис. 11.14, в) способны к перекрыванию с t_{2g} -АО металла. Учет π -связывания приводит к включению этих орбиталей в комплексах типа $[\text{CoF}_6]^{3-}$ и других в связывающие и антисвязывающие комбинации с орбиталями лигандов, тогда как в комплексах типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

t_{2g} -орбитали имели несвязывающий характер. Именно этот эффект объясняет возможность образования дативных связей металла

Задача 11.9. Составьте групповые орбитали и энергетическую диаграмму МО квадратного комплекса ML_4 типа $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Учтите $3s$ - и $3p$ -АО лиганда.

Наиболее важен эффект обобществления d -АО центрального атома металла с вакантными π^* -орбиталями таких лигандов ($\text{C} \equiv \text{O}$, $\text{C} \equiv \text{N}$) в карбонильных и цианидных комплексах. На рис. 11.15 показана структура одной из t_{2g} -МО гексакарбонила хрома, образующейся при перекрывании d_{xy} -АО металла с антисвязывающими π^* -МО оксида углерода. На рис. 11.16 дана корреляционная диаграмма МО гексакарбонила хрома, построенная с учетом π - и π^* -орбиталей лиганда.

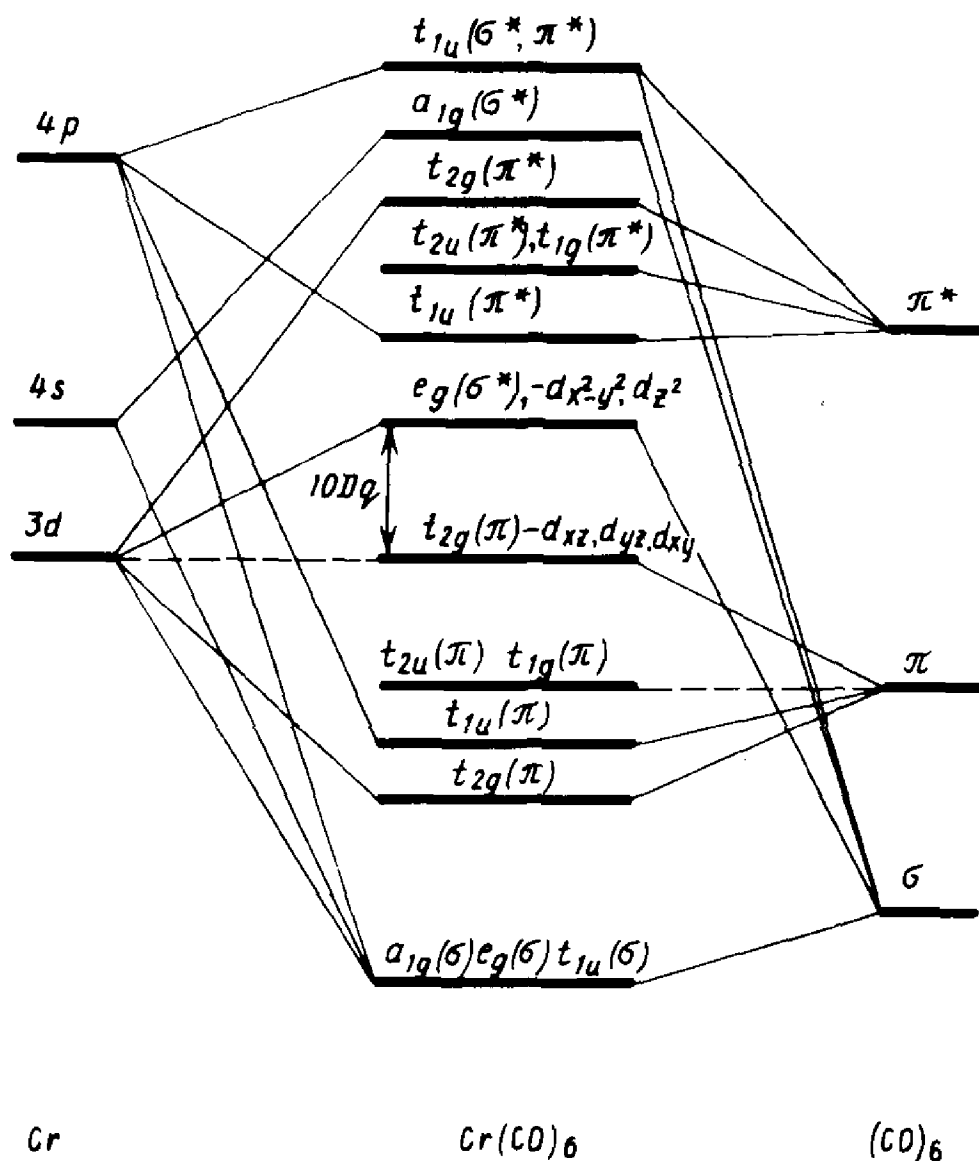


Рис. 11.16. Корреляционная диаграмма МО октаэдрического гексакарбонила хрома: все 21 валентных МО комплекса, включая t_{2g} , заполнены электронами

Для большей ясности σ -орбитали различных типов (см. рис. 11.13) даны в виде одного общего уровня. Расщепления, вызываемые взаимодействиями АО металла с π -орбиталями лигандов, которые можно скомбинировать в групповые орбитали, пользуясь правилами теории групп, сравнительно малы. Как и в случае лигандов с p -орбиталями, можно рассматривать эти взаимодействия (за исключением t_{2g} — π -взаимодействия) как второстепенные по сравнению с взаимодействиями d — σ -типа. В то же время эффект примешивания π^* -орбиталей лиганда к орбиталям металла t_{2g} -ряда играет важную роль, он приводит к увеличению расщепления t_{2g} — e_g -уровней. Шесть СО-групп гексакарбонила хрома вносят 12 электронов неподеленных электронных пар, 24 π -электрона, а атом хрома дает

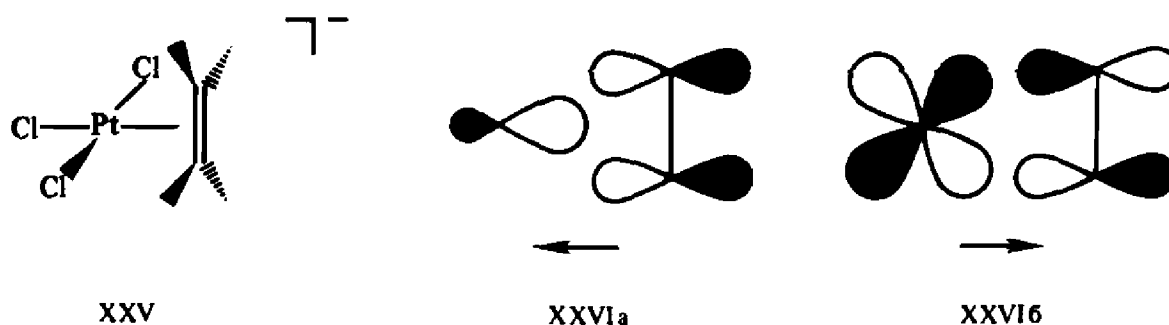
шесть электронов, т. е. всего имеется 42 электрона, заполняющих 21 связывающие МО (см. рис. 11.16).

11.4.3. π -Комплексы и металлоцены

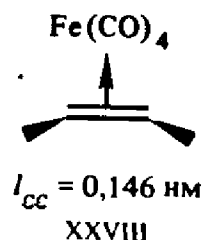
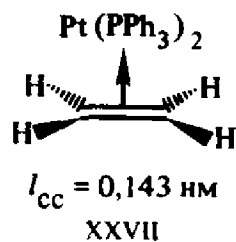
Особенная и чрезвычайно широкая область координационных соединений металлов представлена π -комплексам — соединениями, в которых центральный атом образует многоцентровые связи с лигандами в результате обобществления своих d -орбиталей с делокализованными π -орбиталями лигандов. Примерами π -комплексов служат соединения VIII—X, в которых в качестве лигандов выступают циклические сопряженные системы. Прототипом π -комплексов являются более простые алкеновые комплексы металлов, первый представитель которых — хлороплатинат $K[C_2H_4 \cdot PtCl_3]$ —

в виде кристаллогидрата был получен В. Цейзе еще в 1827 г. при кипячении в этиловом спирте платинохлористоводородной кислоты с последующим добавлением к раствору KCl .

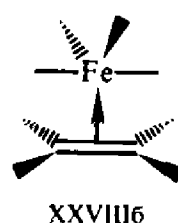
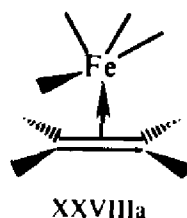
Природа связи в соли Цейзе XXV объясняется так называемой синергической моделью Дьюара—Чатта—Дункансона (1953), близкой по своей основной идее к описанию связывания в гексакарбониле хрома:



Электронная плотность с высшей заполненной π -МО этилена переносится на вакантную (sp_n) орбиталь металла (*прямое донирование* XXVIa). Упрочнение связи достигается также за счет эффекта *обратного донирования* (дативной связи) — частичного переноса электронов с заполненной d -орбитали металла на вакантную π^* -МО этилена. Строгие расчеты хорошо согласуются с общей схемой XXVI формирования связи в π -комплексе XXV и других подобных ему структурах. Отвлечение электронной плотности со связывающей и частичное заселение антисвязывающей орбиталей этиленового фрагмента в XXV должно приводить к разрыхлению связи $C=C$ в комплексе. Действительно, если частота валентного колебания этой связи в молекуле этилена равна 1623 см^{-1} , а длина связи $0,1337\text{ нм}$, то в соли Цейзе частота колебания связи понижается до 1511 см^{-1} , а длина связи возрастает до $0,1354\text{ нм}$. Еще более значительные изменения происходят в этиленовых π -комплексах:



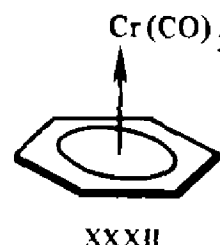
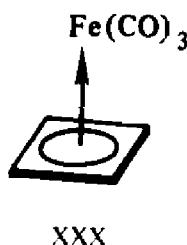
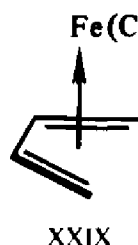
Учитывая типы взаимодействий XXVIa, б, определяющих связывание в π -комплексах, можно подойти к решению вопроса о конформационной предпочтительности π -комплексов. Например, для железокарбонильного комплекса XXVIII можно представить две альтернативные конформации, учитывая бисфеноидную геометрию фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и предпочтительность экваториального положения алкена:



На рис. 11.17 показана диаграмма орбитальных взаимодействий фрагментов для двух рассмотренных ориентаций (орбитали $\text{Fe}(\text{CO})_4$ — заселенность центрального атома $d^6s^2 \equiv d^8$ — взяты из рис. 9.12). Поскольку октаэдрическая симметрия уже не сохраняется, t_{2g} -ряд соответствующим образом расщеплен.

Можно видеть, что взаимодействия, реализующие связь металл—лиганд, отвечают схеме Дьюара—Чатта—Дункансона. Однако оба типа связывающих эффектов — прямое и обратное донирование — возможны только в конформации XXVIIIa, тогда как в конформации XXVIIIб, отличающейся поворотом одного из фрагментов в экваториальной плоскости на 90° , исчезает $d \rightarrow \pi^*$ ($b_2 \rightarrow \pi^*$)-перекрывание. Это приводит к отсутствию обратного донирования, ослабляет связывание и дестабилизирует конформацию XXVIIIб. По данным спектроскопии ЯМР, энергетический барьер для вращения фрагмента $\text{Fe}(\text{CO})_4$ в XXVIIIa, связанный с прохождением через XXVIIIб, составляет 42—65 кДж/моль.

Аналогичная схема связывания осуществляется и в π -комплексах, образуемых более сложными сопряженными алкенами, таких, как, например, металлкарбонильные комплексы XXIX—XXXII:



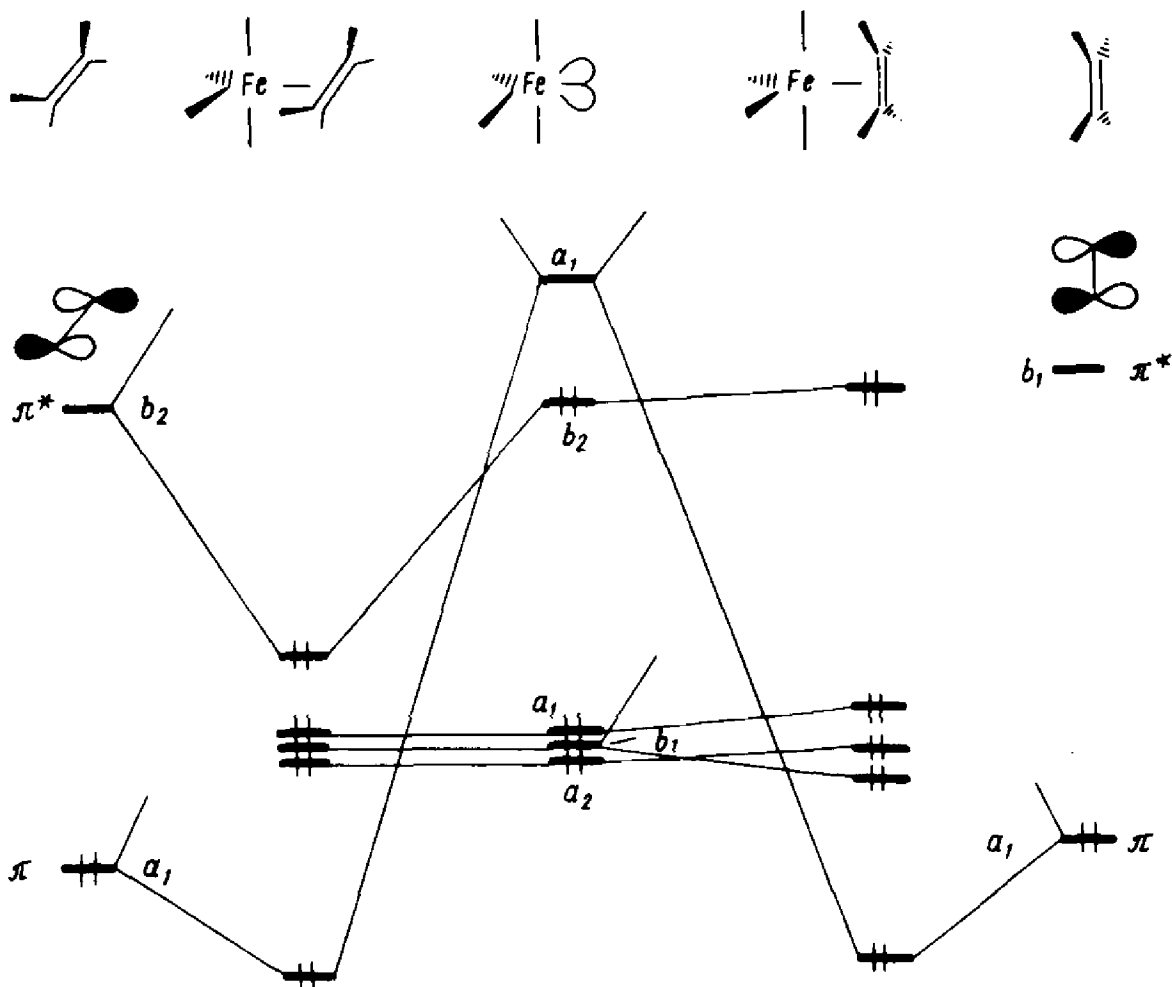
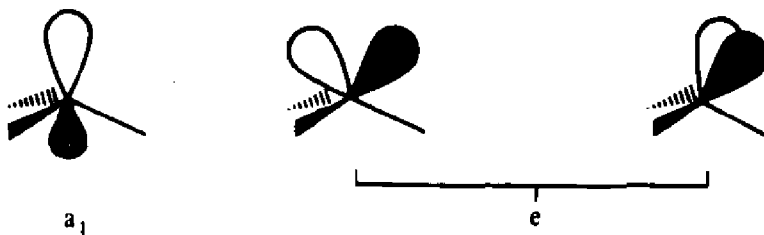


Рис. 11.17. Реконструкционный анализ МО π -комплексов XXVIII в двух конформациях с эквивалентным расположением этилена согласно Р. Хоффману и др. (1978), демонстрирующий предпочтительность конформации XXVIIIa

Рассмотрим схему возникновения связывания фрагментов в комплексе XXIX. Железотрикарбонильный фрагмент, имеющий симметрию C_{3v} , обладает тремя валентными орбиталями (см. рис. 9.11), образующими подходящие по симметрии комбинации с π -орбиталями 1,3-бутадиена. Формы этих орбиталей были приведены выше (см. разд. 9.4.4):



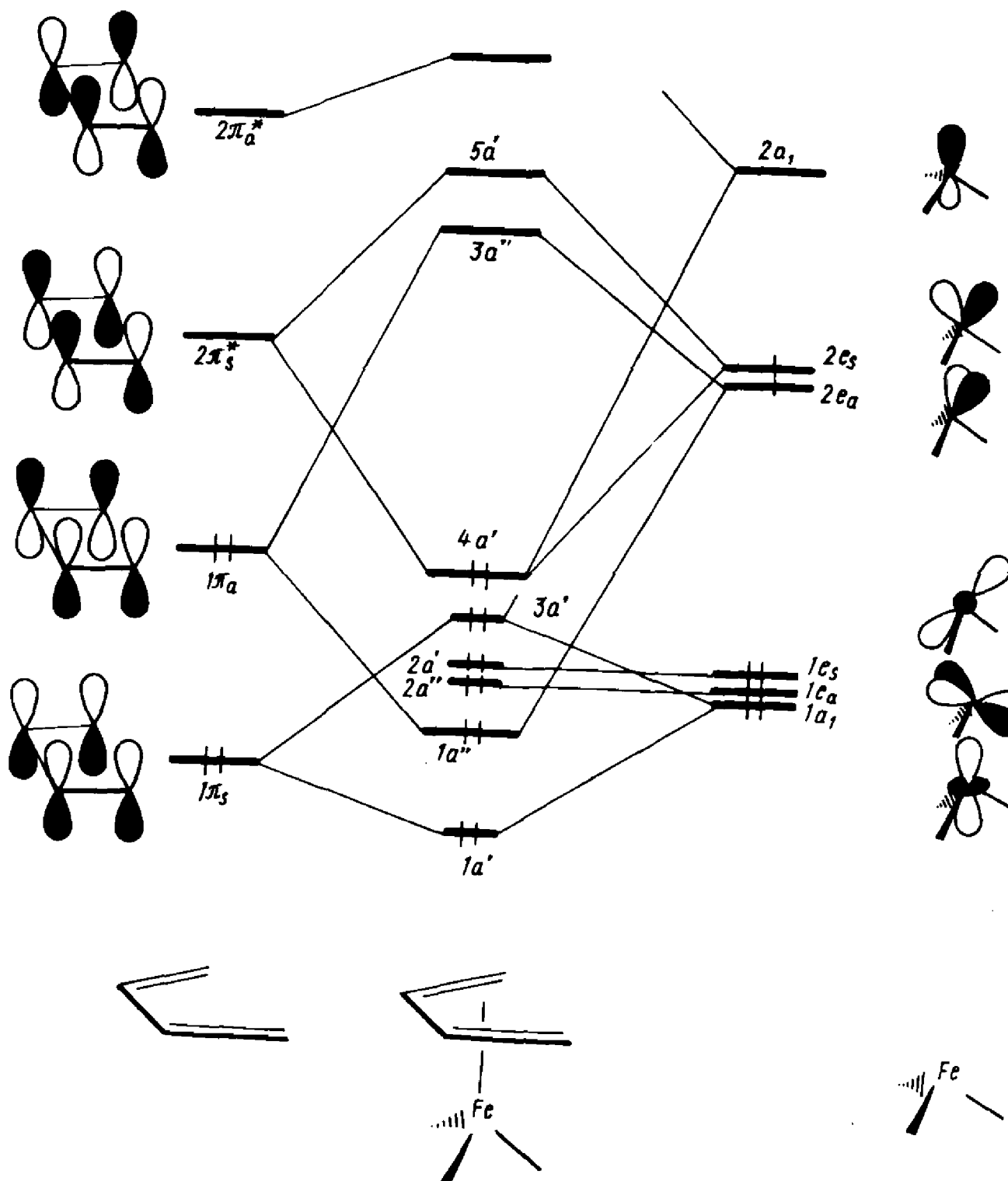


Рис. 11.18. Реконструкционный анализ МО π -комплекса $\text{C}_4\text{H}_6 \text{Fe}(\text{CO})_3$ XXIX

Рис. 11.18 показывает схему орбитальных взаимодействий фрагментов. Можно видеть, что, как и в случае комплексообразования с этиленом, основной вклад в связывание вносят граничные $1\pi_a$ - и $2\pi_s^*$ -МО алкена, хотя характер их перекрывания с частично заполненными e - и вакантной a_1 -орбиталями $\text{Fe}(\text{CO})_3$ несколько отличается от схемы XXVI.

Задача 11.10. Построить МО π -комплекса XXX из орбиталей фрагментов. Установите, используя соотношения изолюальности, соответствие этого комплекса различным органическим структурам.

Особое внимание в ряду π -комплексов привлекли так называемые металлоцены, или соединения с сэндвичевой структурой. Первым известным металлоценом, полученным в 1951 г. Т. Кили и П. Посоном, стал ферроцен XXXIII (M-Fe), послуживший прототипом для многих синтезированных впоследствии его аналогов. Аналогичное сэндвичевое строение было доказано и для хромоцена — дибензолхрома XXXIV и его аналогов. В табл. 11.8 представлены данные по электронному строению основных соединений этих типов:

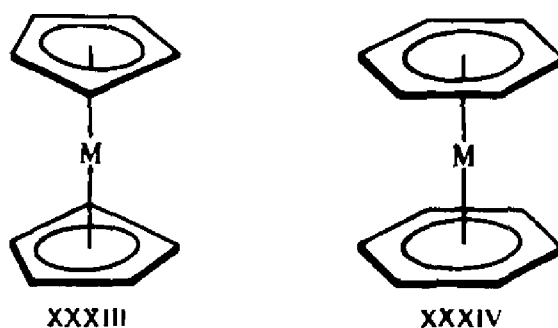


Таблица 11.8. Электронные конфигурации основных состояний и первые потенциалы ионизации (I) некоторых металлоценов типа XXXIII и XXXIV

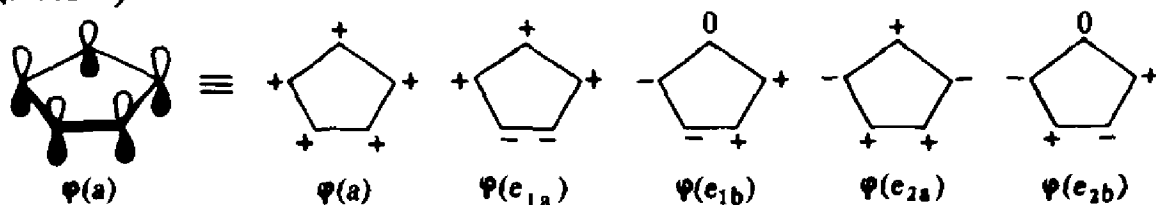
XXXIII, M	Электронная конфигурация	I , эВ
Fe	$^1A_{1g} - (a_{1g})^2 (e_{2g})^4$	6,88
V	$^4A_{1g} - (e_{2g})^2 (a_{1g})^1$	6,78
Cr	$^3E_{2g} - (e_{2g})^3 (a_{1g})^1$	5,71
Mn	$^6A_{1g} - (e_{2g})^3 (a_{1g})^2$	6,91
Ru	$^1A_{1g} - (a_{1g})^2 (e_{2g})^4$	8,51
Co	$^2E_{1g} - (a_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{1g}^*)^1$	5,56
Ni	$^3A_{1g} - (a_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{1g}^*)^2$	6,51
XXXIV, M	Электронная конфигурация	I , эВ
Ti	$^1A_{1g} - (e_{2g})^4$	5,50
Cr	$^1A_{1g} - (e_{2g})^4 (a_{1g})^2$	5,45
Mo	$^1A_{1g} - (e_{2g})^4 (a_{1g})^2$	5,52
W	$^1A_{1g} - (e_{2g})^4 (a_{1g})^2$	5,40
V*	$^2A_{1g} - (e_{2g})^4 (a_{1g})^1$	5,33

* 1, 3, 5, 1', 3', 5'-гексаметильное производное.

Объяснение природы связывания в молекуле ферроцена было дано впервые М. Дяткиной и Е. Шусторовичем (1959). Было показано, что только π -орбитали лигандов играют существенную роль в стабилизации сэндвичевой структуры комплекса. Центросимметричные металлоцены XXXIII, к которым принадлежит ферроцен, относятся к точечной группе D_{5d} , и групповые орбитали двух цикlopентадиенильных лигандов можно классифицировать по представлениям a_{1g} , e_{1g} , e_{2g} , a_{2u} , e_{1u} , e_{2u} (см. разд. 6.2):

$$\begin{aligned}
 a_{1g}: \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(a) + \varphi_2(a)]; \\
 a_{2u}: \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(a) - \varphi_2(a)]; \\
 e_{1g}: \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{1a}) + \varphi_2(e_{1a})]; \\
 &\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{1b}) + \varphi_2(e_{1b})]; \\
 e_{1u}: \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{1a}) - \varphi_2(e_{1a})]; \\
 &\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{1b}) - \varphi_2(e_{1b})]; \\
 e_{2g}: \Psi_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{2a}) + \varphi_2(e_{2a})]; \\
 &\Psi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{2b}) + \varphi_2(e_{2b})]; \\
 e_{2u}: \Psi_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{2a}) - \varphi_2(e_{2a})]; \\
 &\Psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(e_{2b}) - \varphi_2(e_{2b})].
 \end{aligned} \tag{11.12}$$

Представим вид π -МО колец, получаемый по правилам (см. разд. 8.1.3):



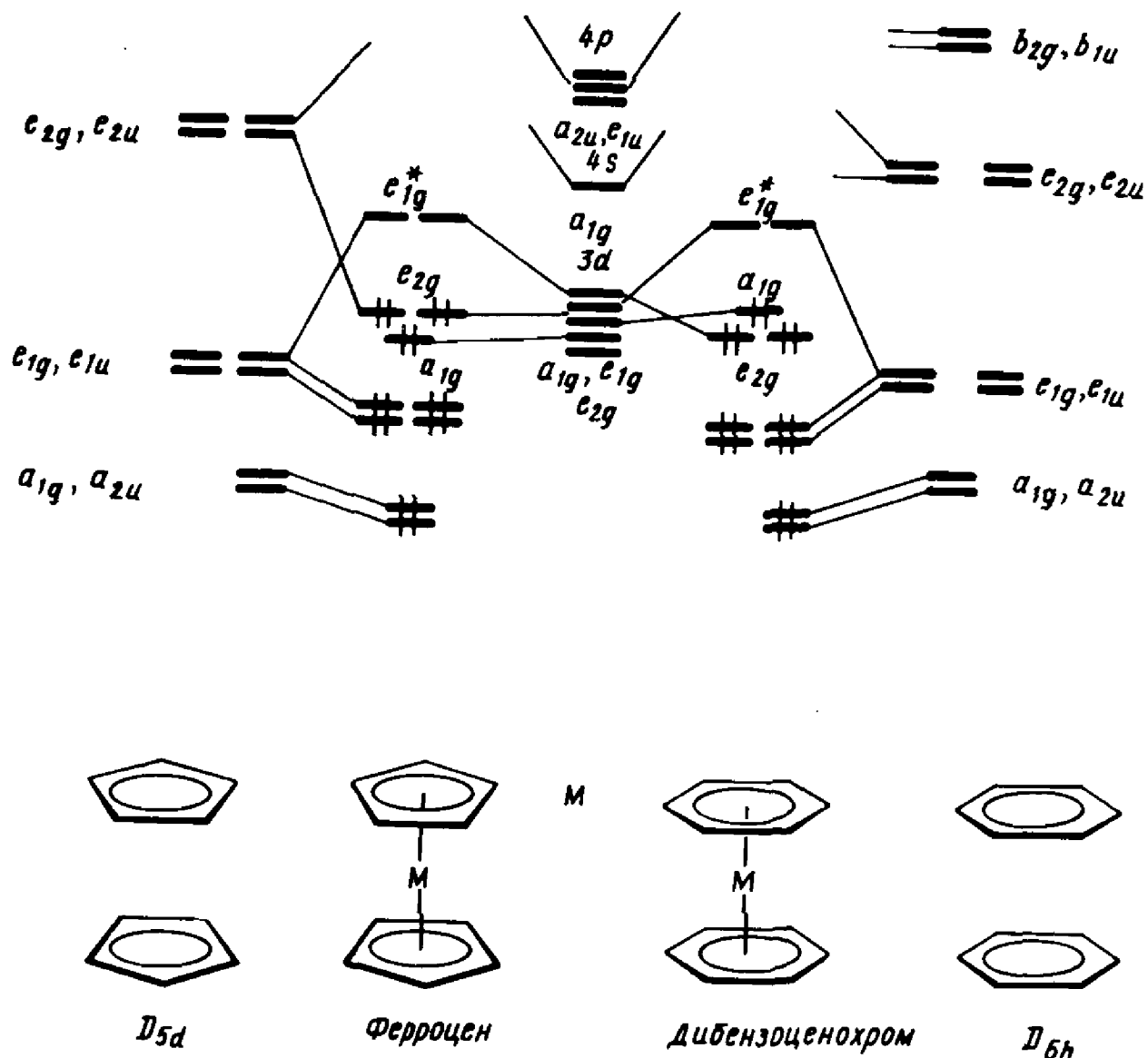


Рис. 11.19. Схема образования МО в двух типах металлоценовых комплексов XXXIII и XXXIV

Групповые орбитали колец комбинируют с орбиталями металла соответствующей симметрии:

a_{1g} : $4s$, $3d_{z^2}$,

e_{1g} : $3d_{xz}$, $3d_{yz}$,

e_{2g} : $3d_{xy}$, $3d_{x^2-y^2}$,

a_{2u} : $4p_z$,

e_{1u} : $4p_x$, $4p_y$.

На рис. 11.19 показаны происхождение и последовательность валентных энергетических уровней в ферроцене XXXIII ($M = Fe$), а также в дибензолхроме XXXIV ($M = Cr$), получаемые на основании теории орбитальных взаимодействий и подтвержденные данными многочисленных полуэмпирических и неэмпирических расчетов.

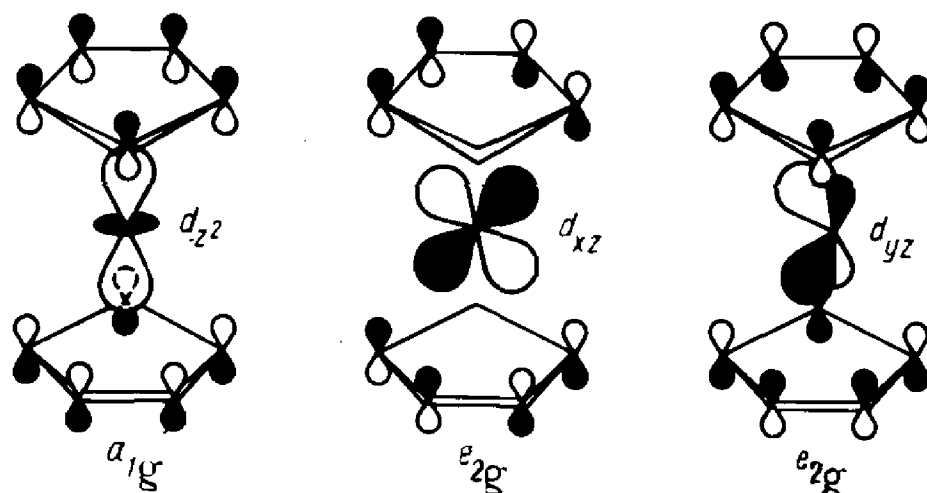
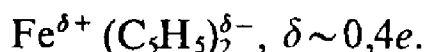


Рис. 11.20. Схематический вид высших занятых связывающих МО молекулы ферроцена (см. рис. 11.19)

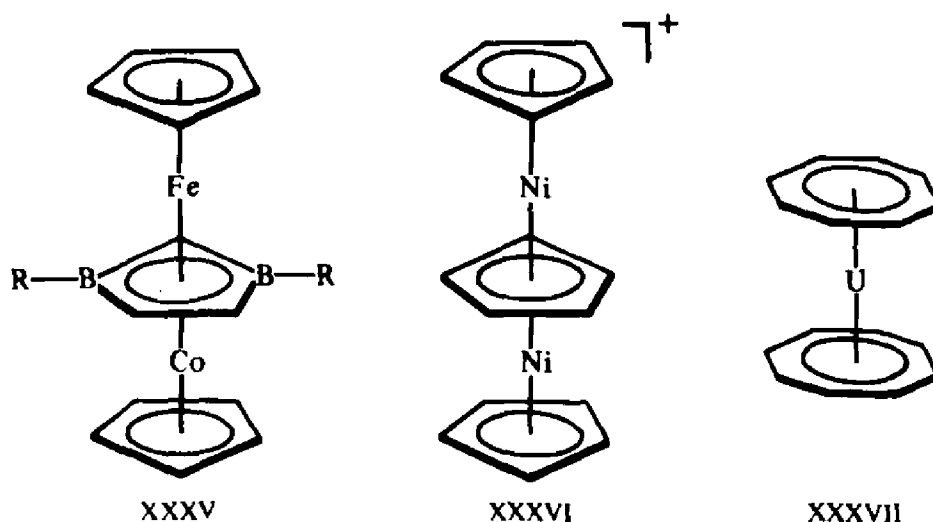
Восемнадцать валентных электронов ферроцена (восемь от центрального атома d^6s^2) заполняют все нижние уровни вплоть до e_{2g} . Связи между металлом и кольцами обуславливаются МО a_{1g} и e_{1g} , образующимися за счет перекрывания d_{z^2} , d_{yz} и d_{xz} с π -орбиталями цикlopentadiенильных колец, при этом происходит перенос заряда с π -МО колец на d_{xz} , d_{yz} и $4p_x$, $4p_y$ -АО железа и встречный перенос с d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} на π^* -МО цикlopentadiенилов, в результате возникает распределение



Вид некоторых МО ферроцена показан на рис. 11.20.

Электронное строение других металлоценов XXXIII и XXXIV описывается той же схемой МО, что и представленная на рис. 11.19. Это вытекает из данных табл. 11.8, отражающей результаты строгих расчетов и экспериментальных исследований. Дополнительные электроны в кобальтоцене и никелецене XXXIII ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) заселяют антисвязывающие МО e_{1g}^* , что обуславливает парамагнетизм их молекул. В кобальтоцене XXXIII верхняя вырожденная e_{1g}^* -МО занята одним электроном. Молекула имеет вырожденное основное электронное состояние (см. табл. 11.8), что приводит к проявлению эффекта Яна—Теллера (см. разд. 5.7) в этом соединении. Как показано электронно-дифракционными исследованиями, эффект Яна—Теллера для этого соединения имеет динамический характер, выражающийся в очень быстрой флуктуации относительно усредненной centrosymmetricной структуры XXXIII.

Тип связывания, реализованный в металлоценах XXXIII, XXXIV и обусловленный d — π -взаимодействиями, осуществляется и для более сложных ценовых, так называемых трехпалубных структур, например стабильных соединений X, XXXV—XXXVII:



Аналогичный характер имеют орбитальные взаимодействия, определяющие устойчивость сэндвичевых комплексов лантаноидов и актиноидов. Поскольку для этих элементов активными валентными орбиталями являются орбитали f -типа с квантовым числом $l=3$, подходящие по симметрии π -орбитали циклического лиганда должны обладать уже не одной узловой плоскостью (как e_1 - и e_2 -МО циклопентадиена, комбинирующие с d -АО металла), а двумя. Это возможно лишь для циклических полиенов больших размеров, например для циклооктатетраена. Действительно, ураноцен XXXVII, как и другие *бис*-(циклооктатетраенильные) комплексы актиноидов, весьма устойчив. На рис. 11.21 показан схематический вид одной из связывающих МО ураноцена — комбинации $5f_{xyz}$ -АО урана с анти-связывающей e_2 -МО циклооктатетраена.

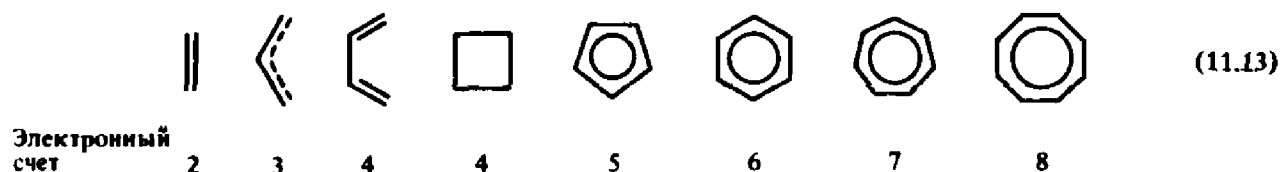
11.4.4. Правило 18 электронов

Анализ корреляционной диаграммы МО типового октаэдрического комплекса ML_6 , в котором M — атом переходного металла (см. рис. 11.13), показывает, что в комплексе имеется девять низлежащих валентных МО (шесть связывающих и три несвязывающих), которые могут быть заселены 18 электронами. Диаграмма на рис. 11.13 относится к простейшему случаю лигандов L , образующих двухцентровые двухэлектронные связи. Как и в случае σ -лигандов с p - и π -орбиталями (например, Cl^- , CO , ...), именно двухцентровые двухэлектронные связи $M-L$ определяют общую стабильность комплекса и можно ограничиться подсчетом электронов только на орбиталях этих связей. Из рис. 11.16 вытекает, что число электронов на таких орбиталях вместе с электронами на несвязывающих d -орбиталях металла также равно 18. Можно, таким образом, подойти к формулировке общего, весьма важного в химии координационных соединений *правила 18 электронов*:

в устойчивых комплексах переходных металлов ML_n , общее число электронов на связях $M-L$ и несвязывающих электронов металла равно 18.

Это правило можно трактовать как стремление центрального атома металла иметь замкнутую электронную оболочку соответствующего атома инертного газа. Можно представить и другое общее объяснение, позволяющее одновременно предсказать важные исключения из данного правила. На рис. 11.22, а приведена обобщенная диаграмма орбитальных взаимодействий валентных p -, s -, d -орбиталей (общее число которых равно 9) с n симметризованными σ -орбиталями лигандов L в комплексе ML_n . Подходящие по симметрии n -орбитали центрального атома (можно рассматривать их как соответствующие d^x , s^y , p^z -гибридные орбитали) образуют с орбиталями лиганда n связывающих и n антисвязывающих МО, а $(9 - n)$ d -орбиталей металла, имеющих отличную симметрию, образуют несвязывающий уровень. Очевидно, что на связывающих и несвязывающих уровнях можно разместить 18 электронов.

При практическом использовании правила 18 электронов пренебрегают всеми другими орбитальными взаимодействиями, кроме σ -связывания, и каждый лиганд рассматривается как вносящий два электрона в валентную оболочку комплекса. Таким образом, объединяются и обычные σ -лиганды (NR_3 , PR_3 , H_2O , CH_3^-), и σ -лиганды с $p \rightarrow d$ -донорным эффектом (Cl^- , OH^-), и σ -лиганды с $d \rightarrow \pi^*$ -акцепторными свойствами (CO , CNR , CR_2 , NO^+). Кроме того, π -лиганды рассматриваются аналогичным образом как льюисовские основания, причем число вносимых ими электронов приравнивается к числу электронов на связывающих и несвязывающих π -МО. Это число (ниже выбрана электронейтральная форма) можно оценить согласно энергетической диаграмме на рис. 8.3:



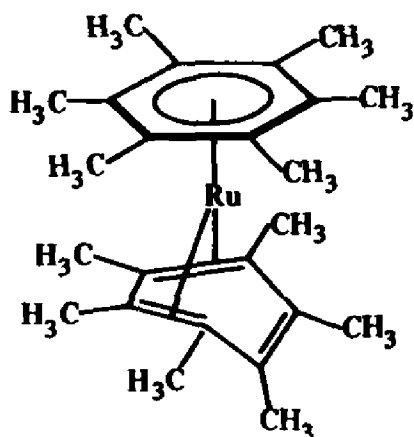
Для металла подсчитываются все электроны на s -, p -, d -оболочках и учитывается общий заряд комплекса.

Нетрудно проверить выполнение правила 18 электронов для большинства рассмотренных выше π -комплексов, например ферроцена XXXIII ($M = Fe$), хромоцена XXXIV ($M = Cr$). В отличие от последнего в валентной оболочке рутеноцена в структуре D_{6h} -сим-

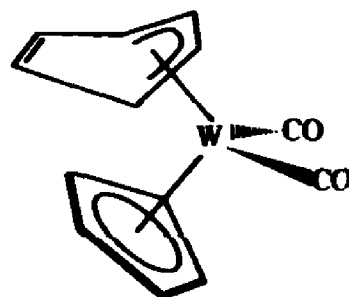


Рис. 11.21. Иллюстрация связывающего взаимодействия f -АО центрального атома урана с π -МО двух $[8]$ -аннуленов в молекуле ураноцена

метрии IX $\equiv$ XXXIV ($M = Ru$) содержалось бы не 18, а 20 электронов ($Ru - d^6s^2$, 8 электронов и по 6 электронов от каждого бензольного кольца). Чтобы иметь в валентной оболочке 18 электронов, структура рутеноцена должна быть искажена таким образом, чтобы одно из бензольных колец участвовало в связывании лишь двумя π -связями. Именно такая структура XXXVIII найдена для перметильного производного рутеноцена. В отличие от неполярного симметричного хромоцена IX молекула XXXVIII характеризуется достаточно высоким дипольным моментом 2,03 D в растворе. Другой аналогичный пример — искажение пятичленного цикlopentадиенового кольца в сэндвичевом вольфрамдикарбонильном комплексе XXXIX, позволяющее вывести одну π -связь (два электрона) из общего связывания. Атом вольфрама вносит шесть, два карбонильных лиганда — четыре, плоский цикlopentадиенильный фрагмент — пять, а деформированный — три электрона:

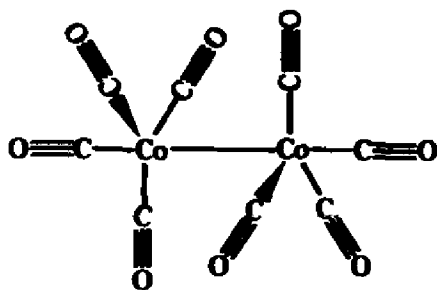


XXXVIII



XXXIX

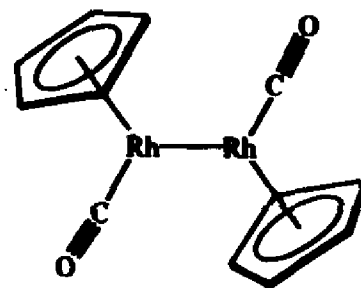
Необычная структура карбонила кобальта $Co_2(CO)_8$ VII также объясняется тем, что в ней достигается 18-электронная конфигурация валентной оболочки. Мостиковые карбонильные группы образуют многоцентровые связи, при формальном рассмотрении они отдают по одному электрону на оболочку каждого атома кобальта. Диамагнетизм $Co_2(CO)_8$ свидетельствует о спаривании электронов кобальта и образовании связи $Co-Co$. Действительно, расстояние $Co-Co$ составляет, по данным рентгеноструктурных исследований, всего 0,25 нм. Интересно отметить, что в растворе структура VII находится в равновесии с изомерной ей структурой XL, также согласующейся с правилом 18 электронов, если два электрона на σ -связи $Co-Co$ XL приписывать одновременно каждому атому кобальта. Рассуждая аналогичным образом, в комплексе XLII следует ожидать наличия двойной связи $Rh = Rh$:



XL



XLI



XLII

Задача 11.11. На основании правила 18 электронов предложите структуры: 1) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$; 2) $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$; 3) $\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}$; 4) $(\pi\text{-C}_4\text{H}_4)_2\text{Ni}_2\text{Cl}_4$; 5) $\pi\text{-(C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5)\pi\text{-(C}_6\text{H}_5)\text{Cr}$.

Правило 18 электронов имеет немало исключений, и его следует рассматривать только как один из факторов, способствующих образованию стабильной структуры координационного соединения. Отклонения от правила связаны часто с пространственными ограничениями, не допускающими координации центральным атомом необходимого для заполнения 18-электронной оболочки числа лигандов. Например, ясно, что ион V^{3+} (d^2) должен координировать восемь двухэлектронных лигандов, чтобы заполнить валентную оболочку полностью. Однако пространственные возможности допускают только октаэдрическую координацию. Другие примеры отклонения от правила 18 электронов можно найти в табл. 11.8, где встречаются и 15-электронный ванадоцен, и 20-электронный никелецен. Эти соединения в отличие от 18-электронного ферроцена отличаются малой устойчивостью и высокой реакционной способностью. Тем не менее они способны к существованию и отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии.

Особенно важным отклонением от требований правила 18 электронов являются плоскоквадратные тетракоординированные и плоские трикоординированные комплексы. Как следует из схемы орбитальных взаимодействий, приведенной на рис. 11.22, а—в, в обоих этих случаях p_z -АО центрального атома остается отключенной от связывания с лигандами, так как ее узловая плоскость совпадает с плоскостью, в которой располагаются оси σ -орбиталей лигандов L (см. схему XVI dsp^2 -гибридизации орбиталей центрального атома в плоскоквадратных комплексах). Из рисунка следует, что при этом образуется в сумме только восемь связывающих и несвязывающих орбиталей комплекса, на которых могут разместиться лишь 16 электронов. Следовательно, в случае плоских тетра- и трикоординированных структур переходных металлов устойчивой является 16-электронная конфигурация.

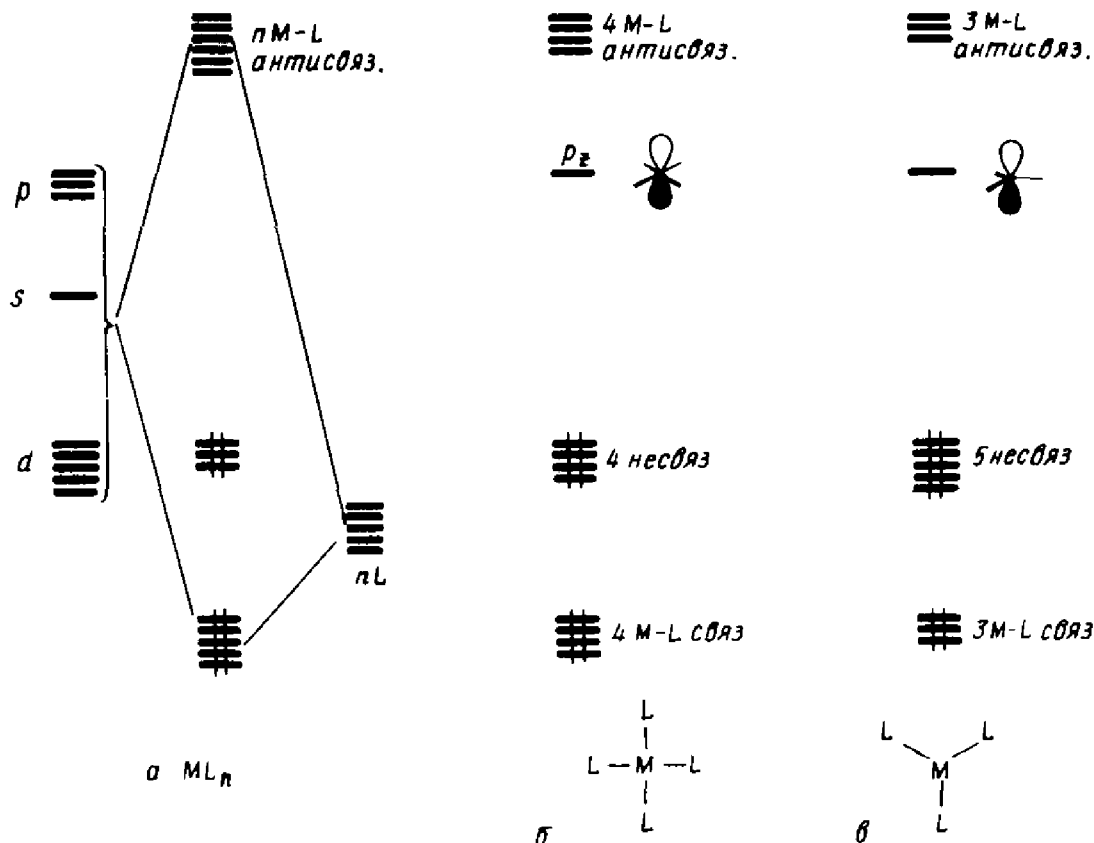


Рис. 11.22. Обобщенная диаграмма орбитальных взаимодействий в комплексе ML_n (выбрано $n=6$), объясняющая правило 18 электронов (а); диаграммы для плоских комплексов ML_4 , ML_3 , объясняющие устойчивость их 16-электронных конфигураций (б, в)

Действительно, рассмотрим электронную конфигурацию центрального атома Pt в соли Цейзе XXV. Этиленовый π -лиганд и три σ -лиганда Cl^- дают каждый по два электрона, т. е. всего восемь электронов, в валентную оболочку. Учитывая заряд комплексного аниона -1 , заряд центрального иона (или число окисления центрального атома) определяют как $-1 - (-3) = +2$. Ион $Pt^{2+}(d^8)$ дает в валентную оболочку восемь электронов. Общая сумма валентных электронов, определяемая таким образом, равна 16 ($8 + 8$). Шестнадцать электронов содержатся также в валентных оболочках плоских трикоординированных комплексов $[Fe(SiNMe_2)_3]$, XXVII, и др.

Задача 11.12. Какая электронная конфигурация (число электронов) должна быть наиболее устойчивой в случае линейных комплексов переходных металлов типа ML_2 ?

11.5. ДЕФОРМАЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ И ЭФФЕКТЫ ЯНА—ТЕЛЛЕРА

Высокая симметрия координационных полиэдров обуславливает вырожденность электронных термов для многих комплексных соединений и их структурные деформации, вызванные эффектами Яна—Теллера. Проявления этих эффектов могут носить как статический характер — стабилизация структуры пониженной симметрии, так и динамический, когда искажение сравнительно мало и приводит к структуре, занимающей неглубокий минимум на ППЭ системы. Такие структуры претерпевают быстрые перегруппировки между несколькими эквивалентными ядерными конфигурациями, т. е. находятся в состоянии вырожденного динамического равновесия. Статический или динамический характер искажения Яна—Теллера зависит от величины интеграла $\int \Psi_0 \left(\frac{\partial H}{\partial Q_i} \right) \Psi_m d\tau$ в выражении

(5.38). Если его величина значительна и обеспечивает достаточное уменьшение энергии молекулы или иона при понижении их симметрии, соответствующее структурное искажение имеет статический характер.

Примером статического эффекта Яна—Теллера служат октаэдрические комплексы иона Cu^{2+} . Девять d -электронов центрального иона помещаются на орбиталях t_{2g} - и e_g -типа двумя равноценными способами (рис. 11.23). Основное электронное состояние комплексов Cu^{2+} в октаэдрическом окружении (O_h -симметрия) является дважды вырожденным — E_g -терм.

Активными для проявления эффекта Яна—Теллера первого порядка являются смещения по типу колебания e_g -симметрии: $E_g \times E_g = A_{1g} + E_g$, — приводящие либо к удлинению, либо к сжатию октаэдра — так называемое тетрагональное искажение (рис. 11.24).

Направление искажения октаэдрической структуры диктуется формой e_g -колебаний октаэдра,

но оно может быть легко понято просто из рассмотрения электростатических взаимодействий. Так, если в электронной конфигурации на рис. 11.23 электронная дырка будет находиться на $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, лиганды в положениях 1, 2, 3, 4 (см. рис. 11.11) будут сильнее притягиваться к центральному иону, что приведет к увеличению расстоя-

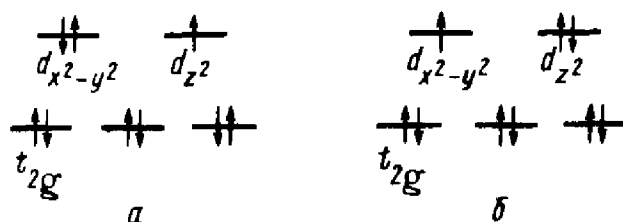


Рис. 11.23. Двукратное вырождение основного электронного состояния октаэдрического комплекса Cu^{2+} (^2E_g):

a — электронная конфигурация $(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$; *б* — электронная конфигурация $(t_{2g})^6 (d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$

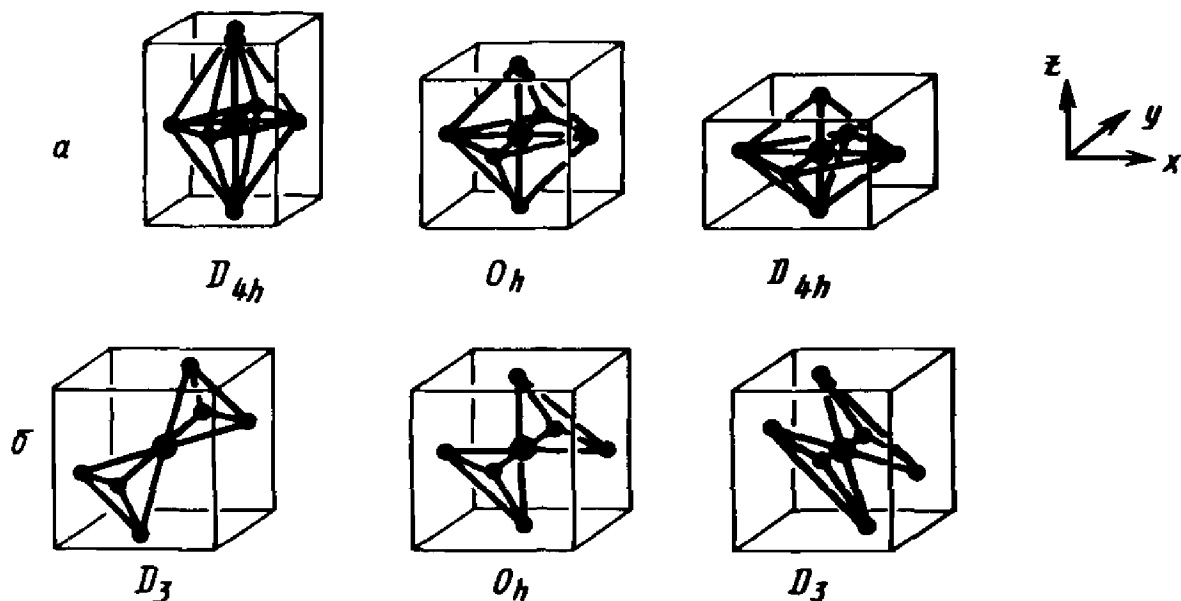


Рис. 11.24. Тетрагональное (а) и тригональное (б) искажения октаэдрических структур вследствие эффекта Яна—Теллера:
для комплексов с частично заполненными e_g -орбиталями возможно только тетрагональное искажение; для комплексов с частично заполненными t_{2g} -орбиталями возможны оба типа искажений; тригональное искажение проявляется, например, в комплексе $(\text{CO})_6$

ний M—L_5 , M—L_6 по сравнению с M—L_{1-4} . Подобное проявление эффекта Яна—Теллера объясняет тетрагональное искажение в октаэдрических окружениях иона меди в кристаллической решетке $(\text{CuCl}_2)_n$ XX и во многих других кристаллических решетках, в которых ион Cu^{2+} окружен шестью лигандами. Другие примеры статического эффекта Яна—Теллера также связаны со случаями вырождения на e_g -орбиталях. Например, структуру координационного узла высокоспинового комплекса $[\text{MnF}_6]^{3-}$ в кристалле MnF_3 описывают как ромбически искаженный вследствие двукратного вырождения $(t_{2g})^3 (e_g)$ -конфигурации октаэдр с тремя различными длинами связей Mn—F (0,179, 0,191 и 0,209 нм). В *транс*-ацетилацетонате марганца две связи Mn—O имеют длину 0,1948 нм, а четыре другие — 0,20000 нм.

При электронном вырождении, обусловленном заполнением t_{2g} орбиталей, эффект Яна—Теллера выражен значительно слабее и носит обычно динамический характер, проявляющийся в уширении спектральных полос (см. разд. 5.7.1). Так, значительное уширение полос электронного спектра поглощения в газовой фазе зарегистрировано для низкоспинового (d^5) гексакарбонила ванадия $\text{V}(\text{CO})_6$.

Задача 11.13. Объясните, привлекая представление об эффекте Яна—Теллера для состояний, вырожденных по типу e_g , наличие длинноволнового перегиба в полосе $d-d$ -перехода иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (см. рис. 11.6) в области 575 нм.

Задача 11.14. Для каких электронных конфигураций тетраэдрических и октаэдрических комплексов сильных и слабых полей лигандов (d^1-d^9) можно ожидать проявления эффекта Яна—Теллера первого порядка?

Литература

Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. — Л.: Химия, 1986.

Весьма полное углубленное описание основных положений современной теории строения координационных соединений и ее приложений к стереохимии, спектроскопии, устойчивости и реакционной способности.

Дьячков П. Н., Левин А. А. Вибронная теория относительной стабильности изомеров в неорганических молекулах и комплексах // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Т. 11. — М.: ВИНТИ, 1987.

Проблема относительной устойчивости изомеров неорганических молекул и комплексов типа ML_4X_2 рассмотрена как проблема электронно-колебательных взаимодействий с привлечением представлений об эффектах Яна—Теллера.

Ордел Л. Введение в химию переходных металлов. — М.: Мир, 1964.

Последовательное и ясное качественное изложение основ теории кристаллического поля.

Хьюс Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. — М.: Химия, 1987. Гл. 10, 11, 13.

Представлен большой и хорошо систематизированный фактический материал по строению, изомерии и реакциям координационных и металлоорганических соединений. Изложение базируется на использовании теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей.

Krishnamurthy R., Schaap W. B. — J. Chemical Education, 1969, 46 (N 12), 799; 1970, 47 (N 6), 433.

Подробный разбор схемы расчета расщепления d -орбиталей в полях лигандов различной симметрии и ее применения для объяснения устойчивости и спектральных свойств комплексов переходных металлов. Для понимания статей достаточно знания материала гл. 1—4, 6, 9—11 настоящей книги.

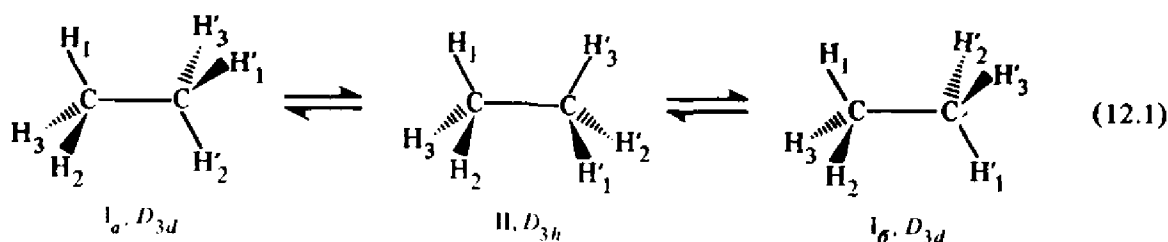
ГЛАВА 12

СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКИЕ МОЛЕКУЛЫ

К структурно нежестким относят такие молекулы (ионы, радикалы), которые обнаруживают способность к быстрым и обратимым внутримолекулярным перестройкам, приводящим к динамическому равновесию нескольких изомерных (топомерных) форм этих молекул. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) таких молекул имеют, следовательно, несколько минимумов с одинаковой или почти одинаковой глубиной, разделенных невысокими перевалами.

12.1. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУРНОЙ НЕЖЕСТКОСТИ

Причины структурной нежесткости и формы ее проявления в молекулярных системах весьма разнообразны. Наиболее общий механизм связан с внутренним вращением вокруг простых σ -связей. Поскольку электронная плотность σ -связи имеет цилиндрическую симметрию, барьеры вращения относительно этой связи возникают в результате взаимодействий между несвязанными атомами или группами, например между атомами водородов при различных углеродных атомах молекулы этана:



Устойчивой структурой, отвечающей минимуму ППЭ, является заторможенная конформация I, которая трехкратно вырождена. Конформационные переходы между вырожденными изомерами (топомерами) $I_a \rightleftharpoons I_b \rightleftharpoons I_c$ связаны с прохождением через неустойчивые заслоненные конформации II (группа симметрии D_{3h}), служащие переходными состояниями. На рис. 12.1 показано сечение потенциальной поверхности молекулы этана вдоль координаты, характеризуемой углом вращения φ вокруг связи С—С. Барьеры вращения вокруг ординарных (простых) связей обычно очень малы. Для молекулы этана величина ΔE_0 равна, по наиболее точным оценкам, 11,9 кДж/моль. Согласно (12.9), это означает, что время жизни ($\tau = 1/k$) каждой отдельной устойчивой конформации I составляет при комнатной температуре всего $\sim 10^{-11}$ с.

В результате внутреннего вращения вокруг ординарных связей

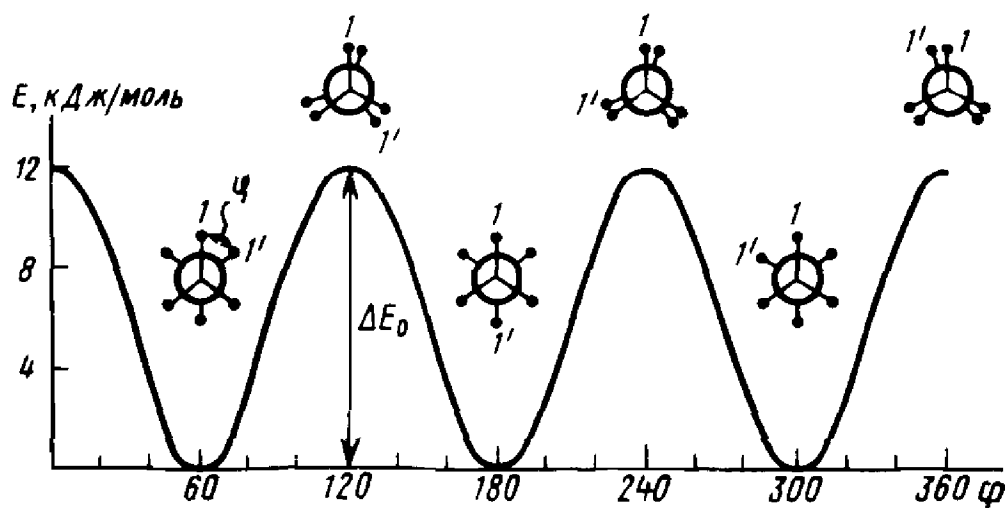
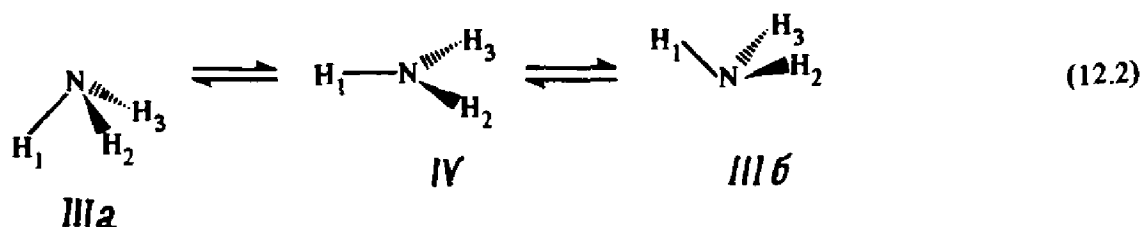


Рис. 12.1. Потенциальная функция внутреннего вращения в молекуле этана

происходит изменение конформации молекулы (для этана на стадии переходов $I \rightleftharpoons II$) без изменения конфигурации связей каждого атома. Так, на всех стадиях конформационного равновесия (12.1), включающего взаимопревращения D_{3d} и D_{3h} -форм, сохраняется тетраэдрическая конфигурация связей углеродных атомов.

Второй важнейший тип структурной нежесткости — *политопные перегруппировки* (термин введен И. Мьюттертизом (1970)). К ним относят низкобарьерные внутримолекулярные превращения, связанные с изменением конфигурации структурных узлов перегруппировывающейся молекулы в промежуточных или переходном состояниях, происходящие без разрыва связей.

Примером политопной перегруппировки служит инверсия пирамидальной структуры соединений трехвалентного азота, осуществляемая через переходное состояние с плоской треугольной конфигурацией связей:

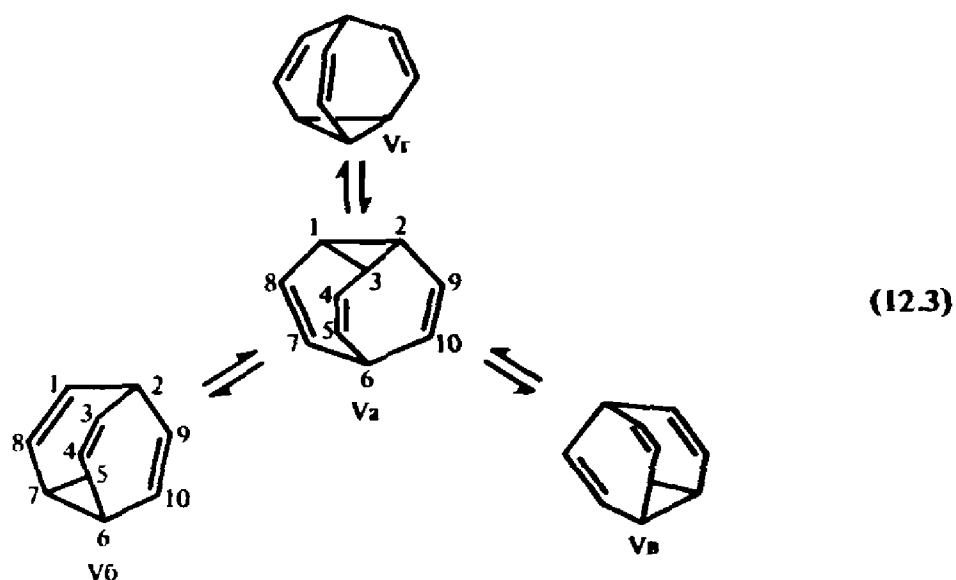


Можно заметить, что изменение конфигурации связей у атома азота происходит не только на стадии переходной плоской формы IV, но и в результате превращения $IIIa \rightleftharpoons IIIb$, так как эти структуры являются зеркальными отображениями и несовместимы друг с другом при условии различия отдельных атомов водорода (энантиотопомеры) или замены их неодинаковыми заместителями (энантиомеры).

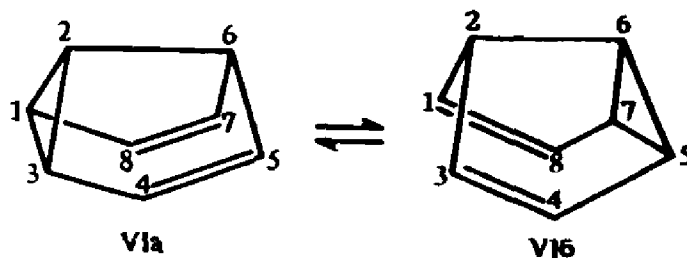
Зависимость потенциальной энергии молекулы аммиака от инверсионной координаты (угол пирамидализации) имеет вид, показанный на рис. 12.12. Величина энергетического барьера равна, согласно экспериментальным данным, 24,3 кДж/моль. Это означает, что инверсионные переходы $IIIa \rightleftharpoons IIIb$ происходят при комнатной температуре с частотой порядка 10^8 с^{-1} (время жизни 10^{-8} с).

Третий тип структурной нежесткости связан с молекулярными перегруппировками, обусловленными процессами разрыва — образования химических связей. Быстрые и обратимые перегруппировки этого типа называют *таутомерными**. Одним из ярких примеров структурной нежесткости, вызванной таутомерными перегруппировками, является реакция взаимопревращения вырожденных изомеров (топомеров) бульвалена, регистрируемая методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса:

*Термин «таутомерия» (от греч. *taútó* — тот же самый и *μερὸς* — часть) предложен Лааром (1885). Современное понимание таутомерии как равновесной динамической изомерии ведет начало от работ А. М. Бутлерова.



Каждое отдельное превращение, например $V_a \rightarrow V_b$, связано с разрывом одной σ -связи $C-C$ (C_1-C_3 в V_a) и образованием другой σ -связи $C-C$ (C_5-C_7 в V_b), сопровождающимися смещениями π -связей (реакции 3,3-сигматропных смещений, см. гл. 13). В молекуле семибульвалена VI, содержащей на две CH -группы меньше, чем V, реализуется тот же самый процесс в более простом виде:



Здесь вырожденная перегруппировка $VI_a \rightleftharpoons VI_b$ соответствует стадии $V_a \rightleftharpoons V_b$ перегруппировки бульвалена.

Молекула бульвалена обладает той замечательной особенностью, что в результате наличия в каждой структуре трех возможных путей ее изомеризации, показанных на схеме (12.3), любая из десяти CH -групп молекулы может в ходе вырожденной перегруппировки занять любое положение. Это означает, что в перегруппировывающейся молекуле нет ни одной пары углеродных атомов, связь между которыми сохраняется неизменной. Каждая отдельная группа CH как бы скользит по поверхности молекулы, оказываясь в какой-то момент времени связанной с любым состоянием трех других групп CH . Так как в молекуле бульвалена 10 групп CH и каждый вырожденный изомер сохраняет ось симметрии третьего порядка, то представленный на схеме (12.3) динамический процесс охватывает переходы между $10!/3$ (1 209 600) отдельными струк-

турами. Эти переходы происходят при комнатной температуре с частотой $\sim 10^4 \text{ с}^{-1}$, а перегруппировки $\text{VIa} \rightleftharpoons \text{VIb}$ в семибульвалене — с частотой $\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$. Соединения, в которых, подобно V и VI, реализована подвижная система химических связей, относят к типу соединений с флуктуирующей структурой.

Термодинамические и спектральные свойства структурно не жестких молекул нельзя правильно описать, исходя из точечной группы симметрии мгновенной формы, т. е. одной из структур, участвующих в процессе внутримолекулярной перегруппировки. Общий подход к построению волновой функции не жесткой системы на основе волновых функций, соответствующих мгновенным равновесным ядерным конфигурациям, состоит в учете взаимодействия между отдельными жесткими структурами путем включения ненулевых матричных элементов гамильтониана. Если эти состояния вырождены, как в рассмотренных выше случаях, и взаимопревращаются в результате перестановки ядер или инверсии, то указанное взаимодействие снимает вырождение и приводит к расщеплению вырожденных в приближении жесткой структуры энергетических уровней. Пример такого взаимодействия — инверсионное расщепление колебательных энергетических уровней молекулы аммиака (см. рис. 12.12) будет рассмотрен далее. В общем, спектры структурно не жестких молекул значительно богаче, чем жестких. Для их описания и систематизации используются специальные инверсионно-перестановочные группы симметрии.

12.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ

При энергиях возбуждения порядка величин энергетических барьеров, связывающих отдельные взаимопревращающиеся формы, структуру не жесткой молекулы можно описывать, используя усредненное по всем отдельным формам статистическое распределение атомов. Такое распределение будет зависеть от температуры, и получаемые на его основе геометрические характеристики могут существенно отличаться от ядерных конфигураций в минимумах ППЭ. Поэтому если для определения строения жесткой молекулы достаточно получить сведения о геометрических характеристиках атомной конфигурации, соответствующей минимуму адиабатического потенциала, то для структурно не жестких молекул такие сведения необходимо дополнить данными о высоте энергетических барьеров, связывающих все точки минимумов ППЭ. С этими величинами, как следует из уравнения (8.104), прямо связаны времена жизни $\tau = 1/k$ взаимопревращающихся изомеров или топомеров. В зависимости от времени жизни отдельной изомерной формы τ_0 структурная не жесткость может быть обнаружена одними методами измерения и совсем не фиксироваться другими. Действительно, отдельные изомерные формы оказываются экспери-

ментально неразличимыми, если их времена жизни τ_0 меньше, чем *характеристическое время* τ' данного экспериментального метода (время акта взаимодействия с внешним возмущением, приводящего к возбуждению системы).

При условии $\tau' < \tau_0$ измерения выявляют лишь те структурные формы, которые отвечают минимумам потенциальной поверхности, так как за время измерения не успевают совершаться переходы между отдельными изомерами (топомерами). Напротив, если $\tau' > \tau_0$, то система за время измерения успевает перейти из одной формы в другую и эксперимент фиксирует не отдельные изомерные или топомерные структуры, а некоторую усредненную картину.

Характеристическое время данного метода измерения определяется временем жизни возбужденного состояния $\Delta t \equiv \tau'$, образующегося при поглощении соответствующего кванта энергии. В спектральных измерениях информация о величинах Δt заключена в параметре естественной (т. е. освобожденной от аппаратных факторов) ширины линии $\Delta \nu$. Последняя в силу действия принципа неопределенности (см. разд. 1.2)

$$\Delta E \Delta t \simeq h/(2\pi) \quad (12.4)$$

не может быть бесконечно малой. Поскольку $E = h\nu$, она следующим образом связана с Δt :

$$\Delta \nu \simeq 1/(2\pi \Delta t). \quad (12.5)$$

Полная форма спектральной линии в любом диапазоне наиболее точно описывается функцией Лоренца

$$L(\omega_{jk} - \omega_0) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\omega_{jk} - \omega_0)^2} \right], \quad (12.6)$$

где $\omega_0 = 2\pi\nu$, ω_{jk} — резонансная частота, отвечающая переходам между k -м и j -м энергетическими уровнями; τ — время релаксации, т. е. время, требуемое для восстановления равновесной заселенности энергетических уровней системы.

Максимальная амплитуда функции (12.6), показанной на рис. 12.2, равна τ/π . Важным является значение полуширины линии спектра $\Delta\omega_{1/2}$ на полувысоте:

$$\frac{1}{2} L(0) = \frac{\tau}{2\pi} = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\frac{1}{\tau}}{\left(\frac{1}{\tau}\right)^2 + (\Delta\omega)^2} \right], \quad (12.7)$$

откуда

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\tau} \quad (12.8)$$

или

$$\tau = \frac{1}{2\pi \Delta\nu_{1/2}}. \quad (12.9)$$

Для жестких структур, где единственным механизмом релаксации являются физические процессы тушения возбужденных состояний, $\tau = \Delta t = \tau'$. Однако при наличии химического обмена — реакции интерконверсии изомерных форм — механизм релаксации усложняется, и величину τ можно определить как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau'} + \frac{1}{\tau_0}. \quad (12.10)$$

При малых скоростях химического обмена, когда $\tau_0 \gg \tau'$, процессы взаимопревращения изомеров не отражаются на форме линии спектра, но по мере сближения этих величин спектральная линия должна уширяться. В зависимости от значения τ' быстрые взаимопревращения изомерных форм могут вызывать значительные уширения линий в одном спектральном диапазоне и не влиять на линии спектра в другом. Например, для того чтобы обменные процессы могли отразиться на форме линии в колебательном спектре (ИК-спектр или спектр комбинационного рассеяния), они должны протекать со скоростями, превышающими скорости реакций, лимитируемых диффузией, т. е. взаимопревращения изомерных форм должны реализовываться чаще, чем 10^{10} с^{-1} . Действительно, минимальная естественная ширина линий в ИК спектре равна примерно $0,1 \text{ см}^{-1}$, откуда, согласно (12.5), время жизни возбужденного состояния $\Delta t = 5 \cdot 10^{-11} \text{ с}$, или $k = \frac{1}{\Delta t} \simeq 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Методами ко-

лебательной спектроскопии можно регистрировать такие быстрые процессы, как внутреннее вращение. Так, процесс быстрого взаимопревращения двух поворотных изомеров 1,2-дихлорэтана — *гаш* (VIIa) и *транс* (VIIб) — отражается в ИК-спектре в уширении и удвоении каждой из 18 колебательных полос, принадлежащих отдельным конформерам:

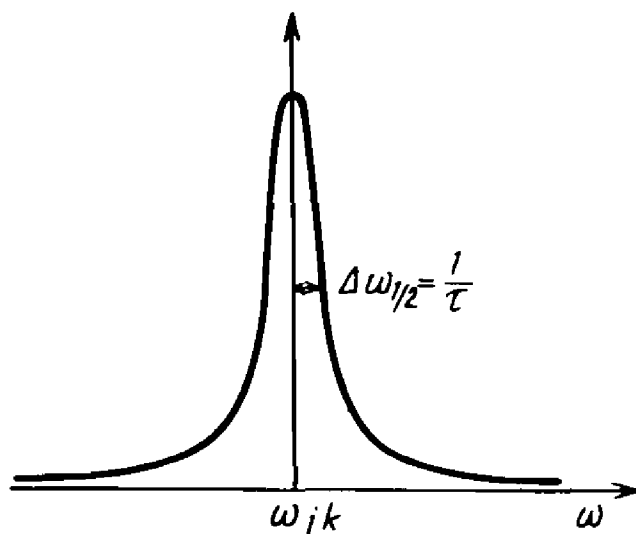
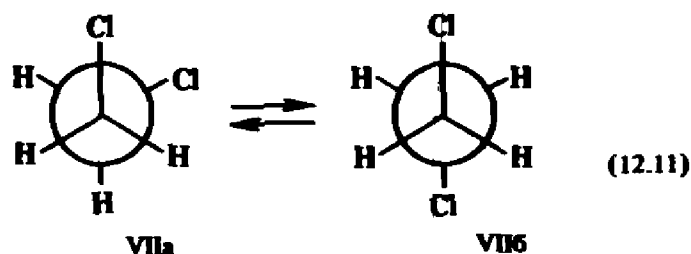


Рис. 12.2. Нормированная функция Лоренца (12.6):

$\Delta\omega_{1/2}$ — полуширина спектральной линии на полувысоте. Значение функции в максимуме

$$L(0) = \frac{\tau}{\pi}$$



В методе ядерного магнитного резонанса минимальная естественная ширина линии составляет $\approx 0,1 \text{ с}^{-1}(\text{Гц})$. Следовательно, уширение спектральных линий, регистрируемое этим методом, позволяет, согласно (12.5), фиксировать обменные процессы с временами жизни ниже 2 с или со скоростями, превышающими $0,5 \text{ с}^{-1}$. Для слияния одиночных пиков сигналов, принадлежащих двум взаимопревращающимся изомерам или топомерам и разделенных, например, на 200 Гц (обычный диапазон химических сдвигов в спектрах ЯМР¹³С), скорость процесса химического обмена должна быть равна 10^3 с^{-1} . Поскольку скорость реакции является функцией температуры (8.104), для одного и того же процесса при разных температурах можно выполнить условия как очень быстрого ($\tau' > \tau_0$), так и очень медленного ($\tau' < \tau_0$) обмена, а также найти диапазон промежуточных скоростей обмена ($\tau' \simeq \tau_0$), в котором уширение спектральной линии максимально. Эта ситуация иллюстрируется на рис. 12.3, где представлена температурная зависимость спектра ядерного магнитного резонанса бульвалена V. При низкой температуре скорость (частота) взаимопревращений топомерных форм $\text{Va} \rightleftharpoons \text{Vb} \rightleftharpoons \dots$ мала по сравнению с разностью резонансных частот любой пары неэквивалентных ядер углерода. При повышении температуры раствора скорость перегруппировок (12.5) растет, достигает и превосходит диапазон химических сдвигов неэквивалентных ядер ¹³С. Выше 70°C в спектре ЯМР¹³С фиксируется только один сигнал от ядер ¹³С. Это означает, что в рамках метода ЯМР ¹³С все группы СН в бульвалене при этих температурах эквивалентны и его структура имеет более высокую симметрию, чем точечная группа C_3 , характеризующая отдельные топомерные формы Va, Vb и т. д.

В табл. 12.1 приведены характеристические времена различных физических и физико-химических методов, применяемых при исследовании динамики структурно нежестких соединений.

В таких методах, как дифракция рентгеновских лучей, электронов и нейтронов, частота излучения имеет очень высокие значения и характеристические времена τ' составляют $\approx 10^{-18} \text{ с}$, что намного меньше, чем время, требуемое для любой молекулярной перестройки, и даже меньше, чем периоды нормальных колебаний отдельных связей молекул. Поэтому при помощи данных методов можно

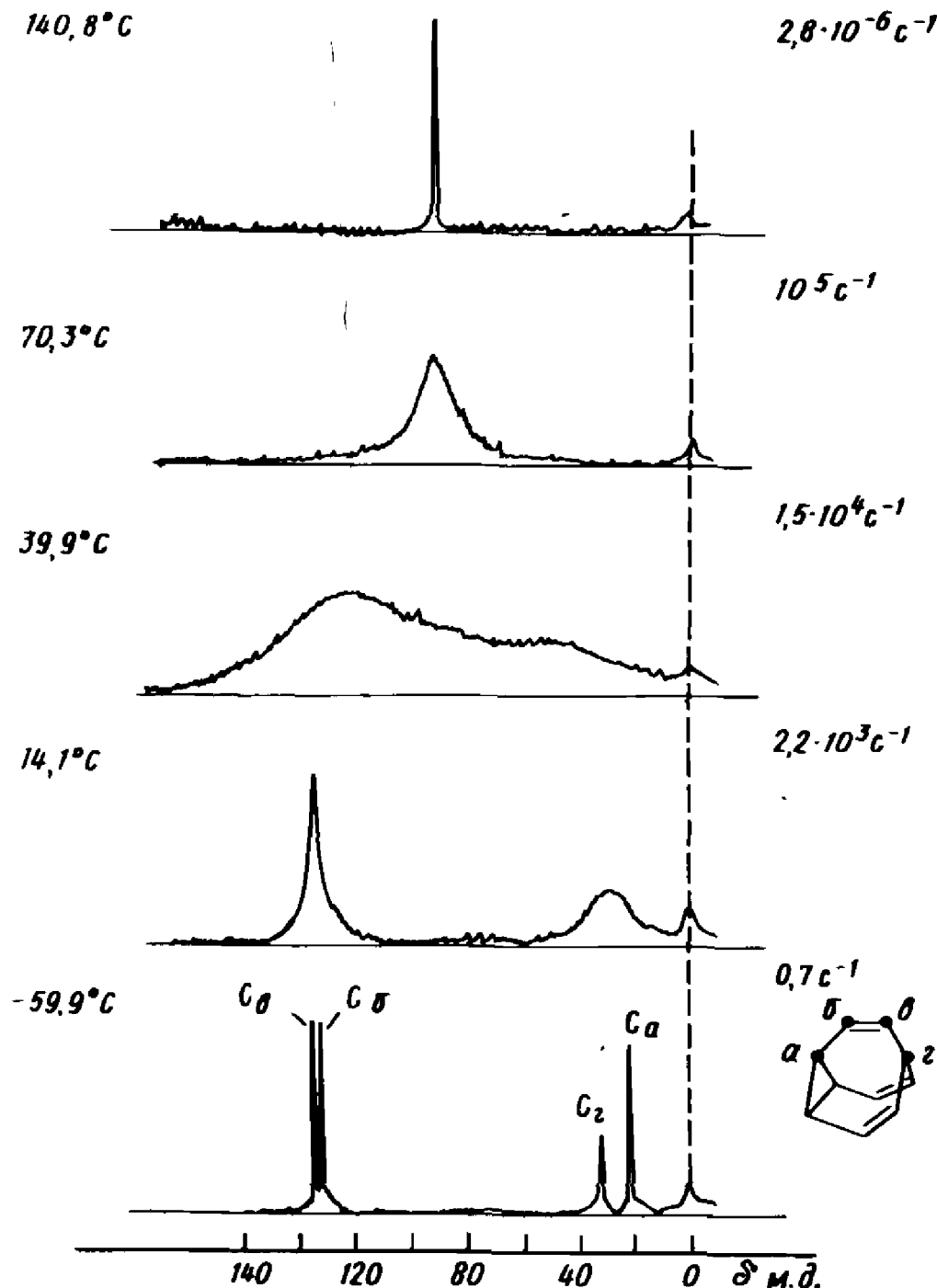


Рис. 12.3. Спектр ЯМР — ^{13}C бульвалена V в растворе (диметилформамид) при различных температурах:

при — 59,9°C в спектре видны сигналы ядер углерода для всех четырех неэквивалентных положений структуры V; минимальная разность частот различных сигналов (рабочая частота прибора 25 МГц) для ядер C_θ и C_α составляет примерно 8 с^{-1} , максимальная для ядер C_α — C_θ — примерно 2600 с^{-1} . Указаны температуры растворов и вычисленные скорости перегруппировок

регистрировать лишь мгновенные конфигурации структурно нежесткой молекулы.

Обычные кинетические методы химического исследования предполагают возможность препаративной изоляции метастабильной

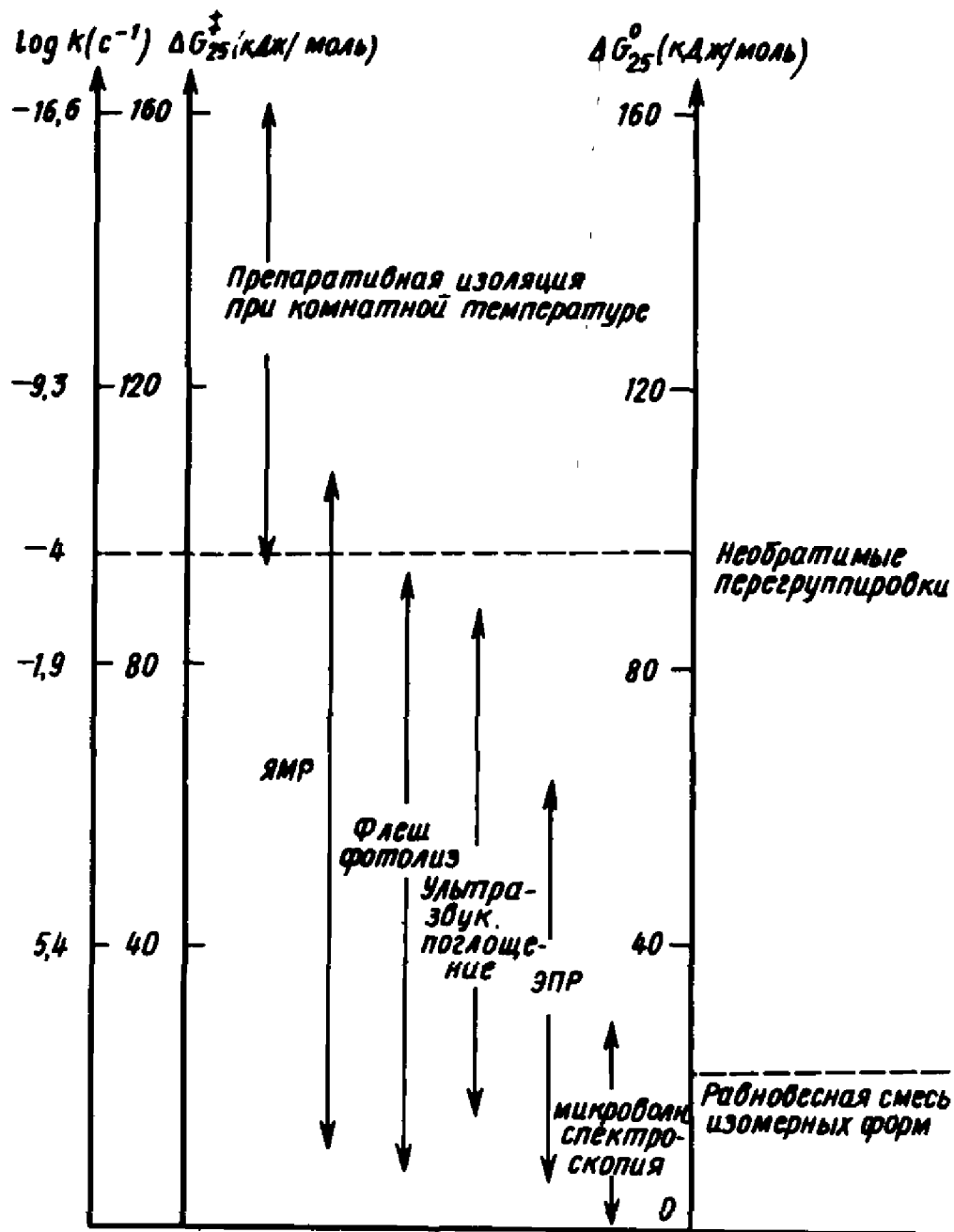


Рис. 12.4. Физические методы для изучения процессов структурной нежесткости, характеризуемых энергетическими барьерами различной величины: при разности свободных энергий отдельных форм $\Delta G_{25}^{\circ} > 20-25$ кДж/моль содержание минорных форм меньше 10^{-6} и они обычно не фиксируются

изомерной формы и наблюдения за ее релаксацией в более устойчивую структуру. Это означает, что время жизни такой формы должно соответствовать по крайней мере нескольким минутам или часам, т. е. энергетический барьер превращений при комнатной температуре должен быть не ниже 90—100 кДж/моль. На рис. 12.4 показано, какие физические методы могут быть использованы для изучения процессов структурной нежесткости, характеризующихся различными энергетическими барьерами.

Таблица 12.1. Характеристические времена различных физических методов

Метод	τ , с
Рентгенография	10^{-18}
Нейтроннография	10^{-18}
Электроннография	10^{-18}
Фотоэлектронная спектроскопия	10^{-18}
УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимой области	$10^{-14} - 10^{-15}$
ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния	$10^{-11} - 10^{-13}$
γ -спектроскопия (эффект Мессбауэра)	10^{-7}
ЭПР-спектроскопия	$10^{-4} - 10^{-8}$
Поглощение ультразвука	$10^{-4} - 10^{-8}$
ЯКР-спектроскопия	$10^{-1} - 10^{-8}$
ЯМР-спектроскопия	$10^{-1} - 10^{-6}$
Скачок температуры	$10^{-1} - 10^{-6}$
Обычные кинетические методы	боле 10^1

12.3. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА СТРУКТУРНОЙ НЕЖЕСТКОСТИ МОЛЕКУЛЫ

Явление структурной нежесткости по своей природе тесно связано с вибранными эффектами. В случае жесткой молекулы, отвечающей устойчивой структуре, минимум потенциальной поверхности имеет значительную глубину. Величина ΔE , отделяющая данный минимум от ближайшей седловой точки, которая связывает его с соседним минимумом ППЭ, превышает 90—100 кДж/моль. При деформации структуры, т. е. при смещении от равновесного положения в направлении любой из $(3N-6)$ внутренних координат, энергия системы резко возрастает. Ближайшее возбужденное электронное состояние Ψ_1 достаточно удалено от основного электронного состояния Ψ_0 . Эта ситуация представлена на рис. 12.5, а.

В случае структурно нежестких молекул существует по крайней мере одна из $3N-6$ внутренних координат, смещение по которой в сторону ближайшего минимума ППЭ сопряжено с преодолением достаточно малого энергетического барьера ΔE (рис. 12.5, б). Такие координаты Q_i называют *нежесткими координатами*. Число колебательных уровней в минимумах адиабатического потенциала таких молекул невелико, и для многих структур потенциальная поверхность электронно-возбужденного состояния расположена в непосредственной близости от поверхности основного состояния. Хотя приближение Борна—Оппенгеймера, позволяющее разделить электронные и колебательные волновые функции, сохраняет свою силу для структурно нежестких молекул этого типа, однако эффективная ядерная конфигурация и зависящие от нее характеристики не определяются точно точками минимумов, а должны описываться вероятностным распределением — квадратом ядерной волновой функ-

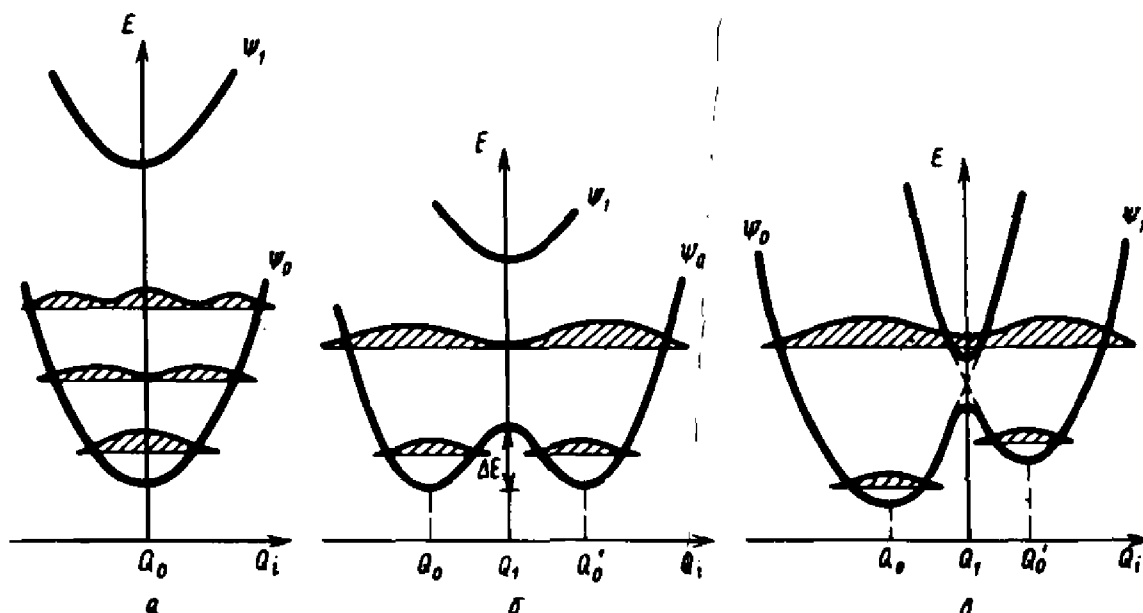


Рис. 12.5. Сечение ППЭ вдоль нежесткой координаты Q_i :

Ψ_0 и Ψ_1 — основное и ближайшее возбужденное электронное состояния; заштрихованные участки — квадраты функции $\Psi_i^2(Q)$; Q_0 , Q_0' — равновесные ядерные конфигурации: *а* — структурно жесткая система; *б* — стереохимически нежесткая система (сближение поверхностей Ψ_0 и Ψ_1); *в* — стереохимически и электронно нежесткая система

ции $\Psi_i^2(Q)$. Если энергия нулевых колебаний изомерных форм меньше, чем барьер взаимопревращения этих форм, то сохраняется принципиальная возможность раздельного наблюдения и даже фиксации этих форм при низких температурах. При более высоких температурах, когда система переходит на высшие колебательные уровни, ее ядерная конфигурация полностью делокализована между двумя изомерными структурами.

Рассмотренный тип структурной нежесткости относят к *стереохимической нежесткости*. Потенциальные поверхности (рис. 12.5, б) характерны для молекулярных систем с внутренним вращением (см. рис. 12.1), а также для систем, способных к политопным и таутомерным перегруппировкам. Отличительной особенностью последних является узкая энергетическая щель между потенциальными поверхностями основного и возбужденного электронных состояний в зоне переходной структуры. Ядерные конфигурации, соответствующие данной области (Q_1 на рис. 12.5, б), подвержены эффекту Яна—Теллера второго порядка (см. разд. 5.7.2), который можно в этом случае рассматривать как главную причину стереохимической нежесткости. Как отмечалось, обычно (но не всегда) наибольший вклад в вибронное взаимодействие поверхностей сближенных электронных состояний Ψ_0 , Ψ_1 (рис. 12.5, б) вносит взаимодействие между граничными орбиталями деформируемой при движении по нежесткой координате молекулы.

Характер этого взаимодействия схематически показан на рис.

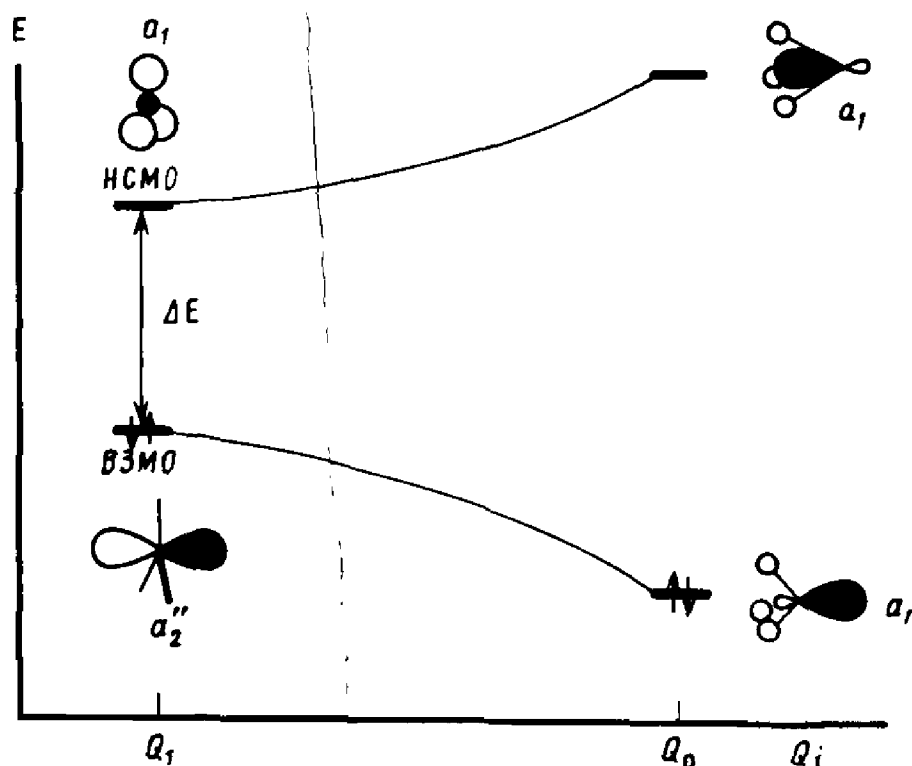


Рис. 12.6. Взаимодействие (расталкивание) граничных МО в симметричной промежуточной структуре Q_1 при ее деформации по нежесткой координате Q_i ;

в качестве примера показано взаимодействие a_2' и a_1' -МО для D_{3h} -структуры молекулы аммиака при ее пирамидализации

12.6. Деформация симметричной структуры Q_1 (см. рис. 12.5, б) приводит к появлению перекрывания между высшей заполненной и низшей свободной орбиталями. Из теории орбитальных взаимодействий (см. разд. 9.2) следует, что такое взаимодействие ведет к стабилизации связывающего и дестабилизации антисвязывающего уровней, т. е. к двухэлектронной стабилизации. Последняя достигает максимальной величины при некотором значении нежесткой координаты $Q_i = Q_0$, соответствующей ядерной конфигурации с более низкой, чем Q_1 , симметрией. Примером стереохимической нежесткости рассматриваемого типа является инверсия молекулы аммиака III (конфигурации Q_0 , Q_0') через стадию высокосимметричной плоской структуры IV (конфигурация Q_1).

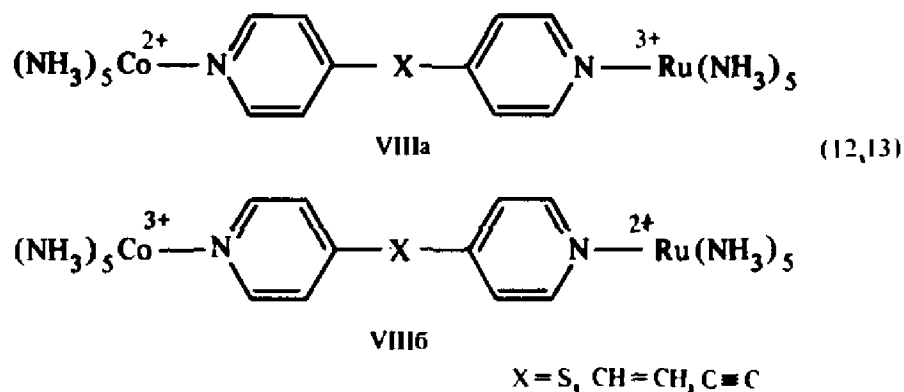
Если движение по нежесткой координате Q_i сопряжено с пересечением поверхностей электронных состояний Ψ_0 и Ψ_1 , это приводит к вырожденному электронному состоянию в точке Q_1 и проявлению эффекта Яна—Теллера первого порядка. Когда это пересечение происходит вблизи точки Q_0 , соответствующей ядерной конфигурации минимума ППЭ, эффект Яна—Теллера имеет динамический

характер (см. разд. 5.7.1). В зависимости от симметрии потенциальной поверхности существует несколько разделенных невысокими энергетическими барьерами флуктуирующих структур. Такой тип структурной нежесткости (см. рис. 12.5, б) называется *электронной нежесткостью*. Волновая функция электронно нежестких систем представляется как вибронная суперпозиция всех n (2, 3, ...) вырожденных электронных состояний в адиабатическом приближении:

$$\Psi(Q) = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i^v(Q_0) \Psi_i^e(Q). \quad (12.12)$$

Из соотношения (12.12) следует, что вклад отдельного электронного состояния в $\Psi(Q)$ зависит от колебательных состояний $\Psi_i^v(Q)$. Таким образом, изменяя при варьировании температуры заселенность колебательных уровней, можно варьировать одновременно и ядерную конфигурацию, и электронные свойства молекулярной системы. Многочисленные примеры электронной нежесткости, сопряженной со стереохимической нежесткостью, найдены в координационных соединениях переходных металлов с не полностью заполненными d -оболочками (см. разд. 11.5).

Интересным случаем электронной и стереохимической нежесткости является динамическое равновесие в биядерных комплексах металлических ионов с переменной валентностью VIII, в которых осуществляется адиабатический перенос электрона через π -сопряженные мостики:



Наряду с геометрическими перестройками в этих реакциях резко перестраивается электронная конфигурация, что четко отражается изменениями в электронных спектрах поглощения и люминесценции. Величины энергетических барьеров и скорости взаимопревращений VIIIa $\rightleftharpoons$ VIIIb меняются в широких пределах в зависимости от природы мостиковой группы X.

12.4. ПОЛИТОПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

В этом разделе рассматриваются наиболее важные политопные перегруппировки, связанные с динамическими трансформациями

конфигураций центральных атомов в соединениях типа AX_m . Будут выделены основные моды перегруппировок, т. е. нежесткие координаты, варьирование которых определяет переход от одной формы к другой, а также рассмотрены зависимости энергетических барьеров перегруппировок от структурных факторов.

12.4.1. Пирамидальная инверсия трикоординированных структур

Инверсия пирамиды в молекуле аммиака (12.2) — наиболее изученная (теоретически и экспериментально) политопная перегруппировка. В табл. 12.2 приведены данные о величинах барьеров пирамидальной инверсии для структур типа AX_3 , где А — непере-
ходный элемент:

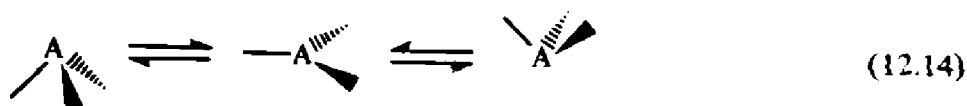


Таблица 12.2. Барьеры пирамидальной инверсии для молекул и ионов AX_3 по результатам везмирических расчетов (базисы типа $DZ + P$)

Соединение	Барьер инверсии, кДж/моль	Соединение	Барьер инверсии, кДж/моль
CH_3^-	8,8	OH_3^+	3,3
SiH_3^-	108	SH_3^+	134
NH_3	23,4 (эксп. 24,3)	SeH_3^+	126
PH_3	146 (эксп. 132)	NLi_3	D_{3h} -структура
AsH_3	192	NF_3	314
SbH_3	192	PF_3	690

Как видно из табл. 12.2, значения барьеров инверсии охватывают чрезвычайно широкий диапазон — от 3—9 кДж/моль для отличающихся исключительной структурной нежесткостью метиланиона, катиона гидроксония и молекулы аммиака до 140—690 кДж/моль в структурно жестких молекулах фосфина, трифторида азота и трифторида фосфора. Чтобы понять основные тенденции в изменениях значений барьеров инверсии, воспользуемся представлениями качественной теории АО и эффектами Яна—Теллера второго порядка.

Как отмечалось, энергетически наиболее важным является возникающее при искажении вдоль нежесткой координаты взаимодействие высшей заполненной и низшей свободной МО (см. рис. 12.6). Возникающее при таком искажении перекрывание орбиталей

a_2 и a_1 D_{3h} -структуры (см. рис. 10.4) ведет к их смешиванию, причем энергию стабилизации нижней МО a_1 в пирамидализованной структуре можно в соответствии с (9.5) и (9.7) представить как

$$\Delta E = \frac{(\int \varphi_{\text{ВЗМО}} H_{\text{вн}} \varphi_{\text{НСМО}} dt)^2}{E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}} \simeq \frac{k S_{\text{ВЗМО-НСМО}}^2}{E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}}. \quad (12.15)$$

Будем полагать, что изменения в энергии высшей заполненной МО при пирамидализации плоской структуры определяют общую тенденцию в изменении полной энергии молекулы, т. е. остальные энергетические уровни молекулы слабо реагируют на пирамидальную деформацию (сравните с диаграммой Уолша на рис. 10.4). Тогда из соотношения (12.15) следует, что стабилизация пирамидальной формы по отношению к плоской будет тем больше и, следовательно, тем выше будет инверсионный барьер, чем меньше энергетическая щель между граничными орбиталями в исходной плоской структуре. Из теории возмущений, например соотношений (9.7) и (9.17), вытекает, что с уменьшением электроотрицательности центрального атома А в ряду соединений AX_3 энергетический уровень высшей связывающей МО будет повышаться, так как эта орбиталь (см. рис. 12.6) в D_{3h} -форме молекул AX_3 полностью ($X = H$) или главным образом ($X \neq H$) локализована на центральном атоме А. Аналогичные соображения, подтверждаемые прямыми расчетами, свидетельствуют о том, что варьирование электроотрицательности центрального атома слабо отражается на положении энергетического уровня низшей свободной МО D_{3h} -формы. Таким образом, понижение электроотрицательности центрального атома, например в ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3$, приводит к уменьшению знаменателя в (12.15) и увеличению ΔE , т. е. стабилизации пирамидальной формы по отношению к плоской, и тем самым к увеличению барьера пирамидальной инверсии (12.14). С этим выводом согласуются данные табл. 12.2. Аналогичная закономерность — повышение энергетического барьера пирамидальной инверсии в соединениях низших периодов — существует и для соединений элементов VI, IV групп.

Теория орбитальных взаимодействий дает простое объяснение и для влияния заместителей X на величины барьеров пирамидальной инверсии (12.4). Как видно из схемы двухуровневых взаимодействий на рис. 12.7, π -донорные электроотрицательные заместители X (такие, как атомы фтора), обладающие низколежащей заполненной МО, должны повышать энергетический уровень высшей связывающей МО D_{3h} -формы AX_3 (AX_2R , AXR_1R_2). При этом одновременно несколько понижается уровень низшей свободной МО, в значительной мере локализованной на лигандах X. В итоге энергетиче-

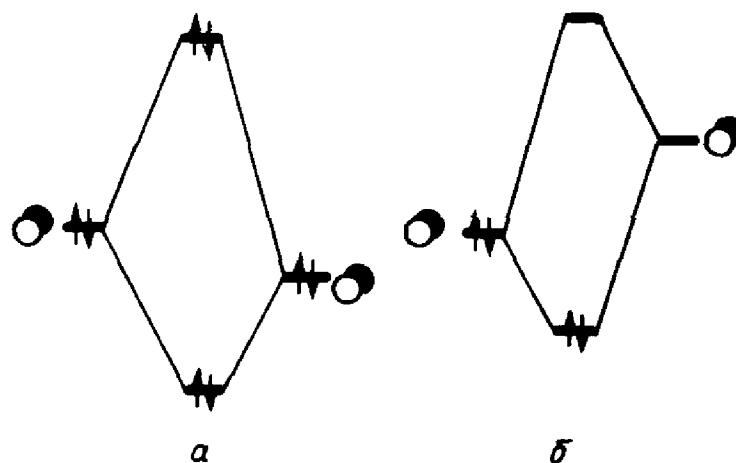


Рис. 12.7. Диаграмма орбитальных взаимодействий p_z (a_1')-орбитали центрального атома А в плоских (D_{3h}) молекулах AX_3 , AX_2R , AXR_1R_2 с p -орбиталями заместителя

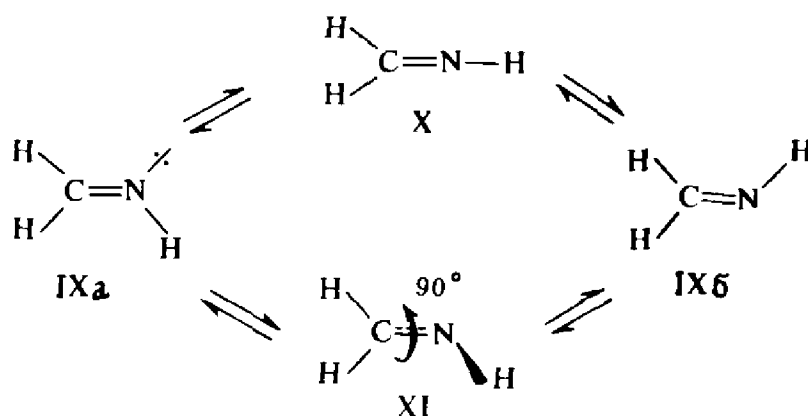
Х:

a — Х-электроотрицательная, π -донорная группа; *б* — Х-электроотрицательная, π -акцепторная группа

ческая щель между граничными орбиталями уменьшается и барьер инверсии увеличивается. Молекулы NF_3 , PF_3 обладают жесткой пирамидальной структурой. Напротив, если Х — π -акцепторный лиганд с низкой электроотрицательностью, уровень высшей занятой МО понижается до такой степени, что плоская форма становится предпочтительной, как предсказывают расчетные данные для молекул NH_2Li , $NHLi_2$, NLi_3 , NH_2BH_2 , NH_2BeH и др.

12.4.2. Плоская инверсия дикоординированных структур

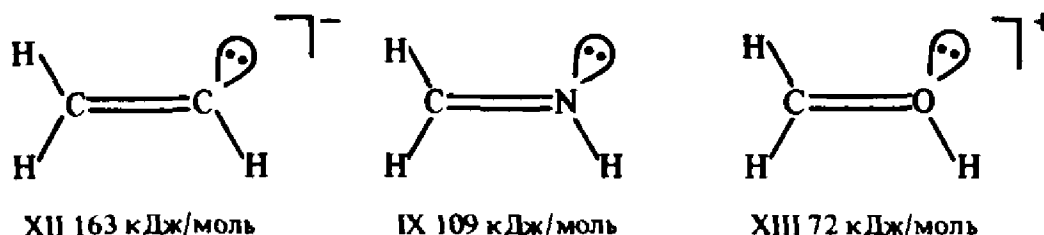
Динамический инверсионный процесс может происходить и в плоских молекулах. Так, в молекуле формальдими́на IX переход между топомерными структурами IXa $\rightleftharpoons$ IXб может происходить как в результате движения связи N—H в плоскости молекулы через переходную структуру X (плоская инверсия), так и вследствие вращения по связи C=N (XI):



Рассчитанные методом *ab initio* (базис DZ-типа) относительные энергии переходных структур X и XI составляют 109 и 238 кДж/моль соответственно. Расчеты, проведенные с учетом электронной корреляции (MP2/6-31 G**), сохраняют тот же порядок. Эти расчеты, как и многие другие, проведенные для аналогичных превращений соединений дикоординированного азота, свидетельствуют в пользу предпочтительности инверсионного механизма.

Экспериментально найденные значения барьеров плоской инверсии варьируют в широких пределах: 40—160 кДж/моль. Введение электроотрицательных заместителей к атому азота резко увеличивает барьер плоской инверсии, подобно тому, как это имеет место в случае пирамидальной инверсии. Так, в случае диарилметиленминовых производных $Ar_2C=NX$ частота инверсии при переходе от заместителя $X=C_6H_5$ к $X=OCH_3$ уменьшается в 10^{14} раз.

При замене иминного азота на более электроположительную изоэлектронную группу в карбанионе XII барьер инверсии возрастает, тогда как введение более электроотрицательного оксониевого центра приводит к значительному понижению барьера. Этот вывод следует из данных неэмпирических (базис DZ-типа) расчетов для следующих простых соединений:

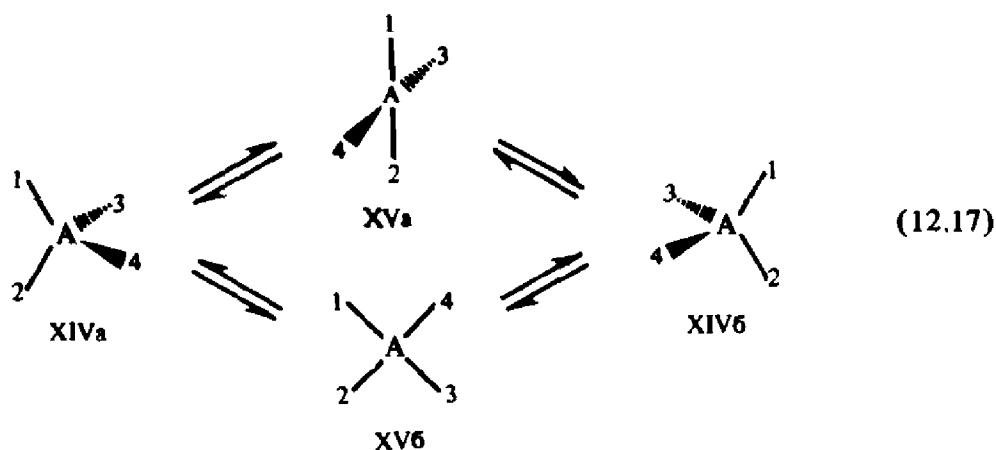


Как и в случае пирамидальной инверсии (12.14), этот результат, полностью подтвержденный экспериментальными данными, может быть объяснен исходя из анализа зависимости расщепления уровней граничных орбиталей в переходной структуре типа X от электроотрицательности инвертирующего центра.

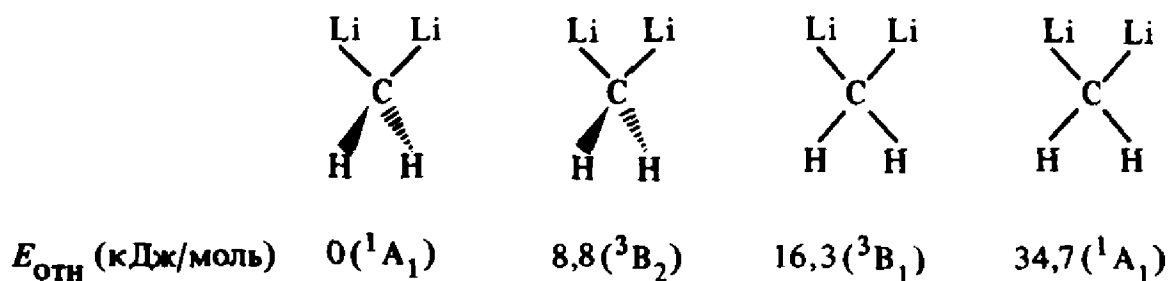
Задача 12.1. Объясните влияние электроотрицательности атома X в соединениях $H_2C=XN$ на величину энергетического барьера плоской инверсии в соединениях IX, XII, XIII.

12.4.3. Тетраэдрическая инверсия тетракоординированных структур

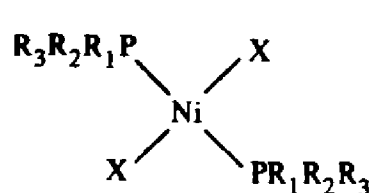
Две основные структуры тетракоординированных центральных атомов — тетраэдрическая XIV и квадратная XV — связаны друг с другом инверсионным процессом (12.17):



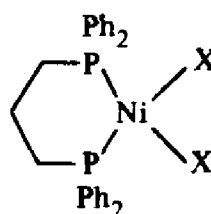
Если все заместители при центральном атоме различны, тетраэдрические структуры XIVa, б представляют энантимерные формы. Переходы XIVa $\rightleftharpoons$ XVa $\rightleftharpoons$ XIVб соответствуют начальному D_{2d} -искажению исходных T_d -форм (механизм тетраэдрического сжатия), а переходы XIVa $\rightleftharpoons$ XVб $\rightleftharpoons$ XIVб — начальному D_2 -искажению при повороте плоскости 3A4 по отношению к плоскости 1A2 (механизм диагонального твиста). Для тетраэдрических структур соединений непереходных элементов внутримолекулярные перегруппировки, связанные с промежуточной плоской квадратной формой XV, нереализуемы вследствие крайней неустойчивости последней. Как было показано (см. разд. 10.1.3), главная причина неустойчивости плоских тетракоординированных структур непереходных элементов — наличие высоколежащей несвязывающей МО a_{2u} , заполняемой двумя электронами (см. рис. 10.5). Введение электроположительных π -акцепторных заместителей существенно стабилизирует плоскую форму (сравните с данными табл. 12.2 для трикоординированных структур, NLi_3). Как показали данные весьма строгих неэмпирических расчетов с использованием расширенного базиса орбиталей и с учетом корреляционных поправок, замена двух атомов водорода в структурно жесткой молекуле метана на атомы лития приводит к стереохимически и электронно нежесткой молекуле дилитиометана. Структуры четырех низших электронных состояний этой молекулы как для тетраэдрической, так и для плоской форм имеют почти одинаковые энергии:



В отличие от соединений непереходных элементов тетракоординированные структуры переходных элементов отличаются значительно большей лабильностью. Пример стереохимической и электронной нежесткости — интерконверсия плоской (синглетное ^1A , основное электронное состояние) и тетраэдрической (триплетное ^3E основное электронное состояние) изомерных форм хелатных комплексов никеля (см. разд. 11.3.4). Аналогичное конфигурационное равновесие существует в растворах моно- и бидентатных фосфиновых комплексов:



XVI

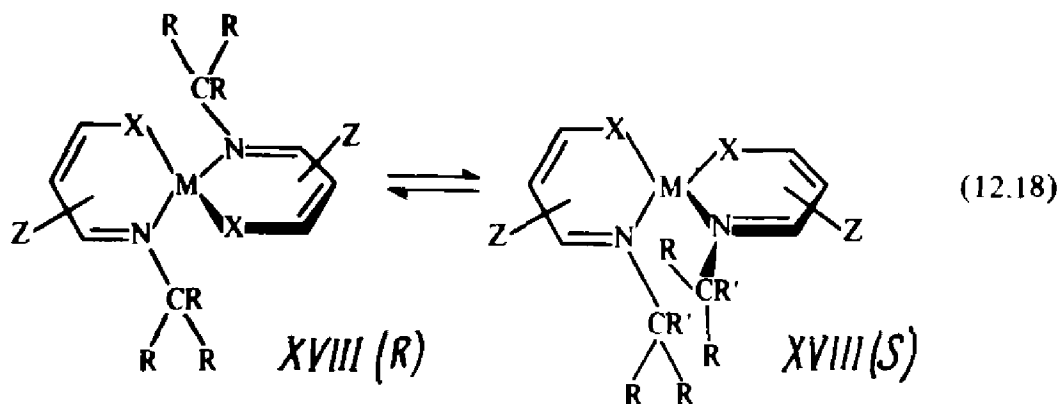


XVII

R = Alk, Ar
X = Cl, Br, I

Скорость взаимопревращений между тетраэдрическими XIV и плоскими XV формами этих комплексов никеля удалось определить при помощи метода спектроскопии ЯМР. Частота этих превращений составляет $10^5 - 10^6 \text{ с}^{-1}$ при 25°C (энергетические барьеры 40—50 кДж/моль).

Если для комплексов тетракоординированного никеля (электронная конфигурация центрального иона d^8) относительные энергии плоской и тетраэдрической структур настолько близки, что эти формы существуют в динамическом равновесии друг с другом, то для комплексов металлов с заполненной d -оболочкой (Zn, Cd, Hg, Pb) плоская форма энергетически невыгодна. Однако разность энергий тетраэдрической и плоской форм намного меньше, чем в случае соединений непереходных элементов. Это объясняется тем, что



M = Zn, Cd, Hg, Pb; X = O, S, Se

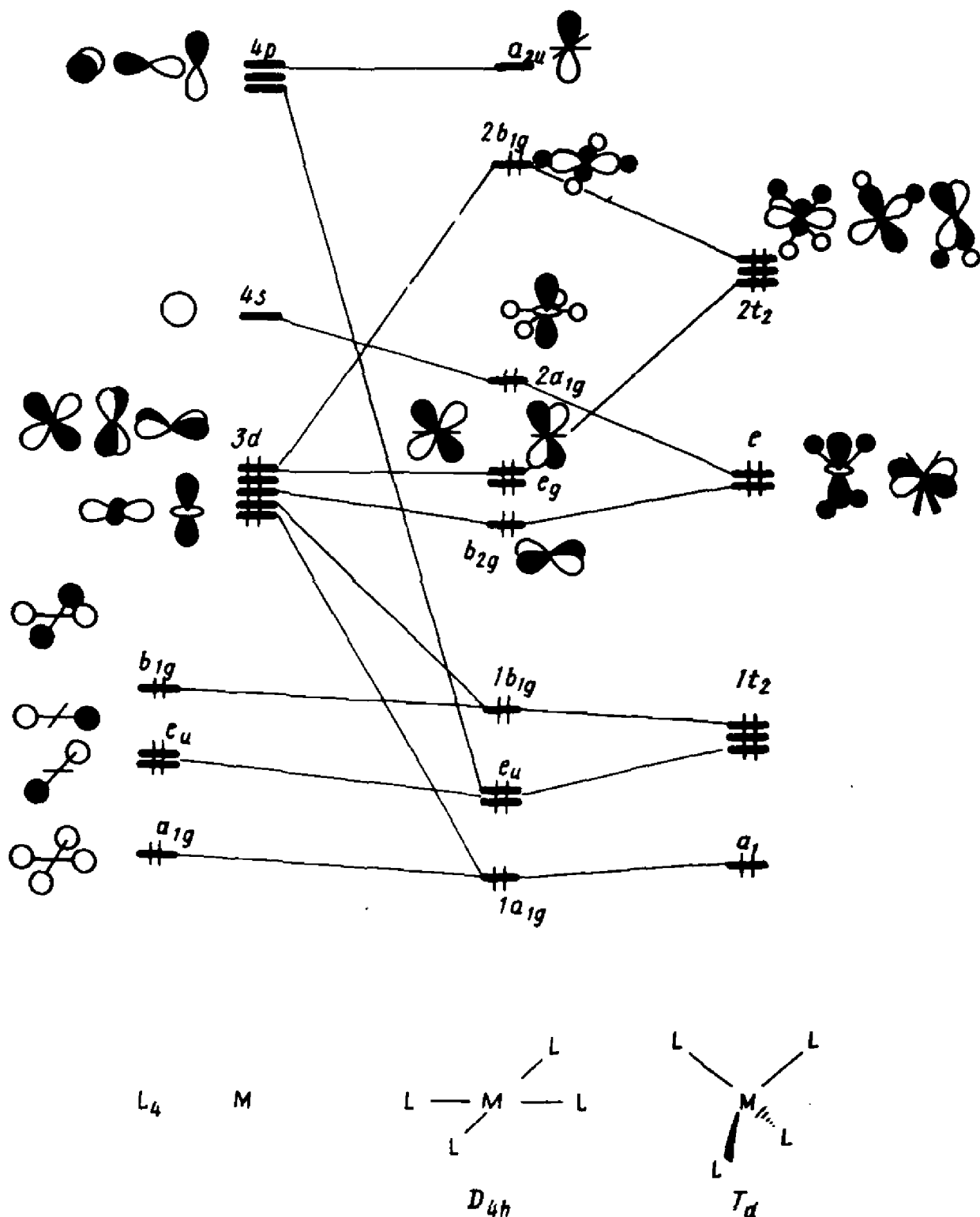


Рис. 12.8. Корреляционная диаграмма МО для плоских D_{4h} тетраэдрических T_d комплексов переходных металлов:
 L — двухэлектронный лиганд; электронное заполнение в ML_4 отвечает d^{10} — электронной конфигурации центрального атома

в плоских тетракоординированных структурах соединений d -элементов высоко лежащая орбиталь a_{2u} -типа не заполняется электронами (сравните рис. 10.5 и 12.8).

При помощи метода ЯМР-спектроскопии были определены энергетические барьеры тетраэдрической инверсии для широких серий бисхелатных комплексов общего типа [см. (12.18)].

Соединения XVIII являются энантиомерами. При помощи спектров ЯМР процесс энантиомеризации можно наблюдать без предварительного разделения энантиомеров по изменениям формы линий сигналов диастереотопных групп R в прохиральных заместителях $CR'R_2$. Это обусловлено тем, что они обменивают свои положения в молекуле в результате обращения конфигурации связей хирального центра M. Для хелатов Zn энергетические барьеры интерконверсии XVIII (R) $\rightleftharpoons$ XVIII (S) через стадию образования плоской формы составляют 75—90 кДж/моль, для хелатов Cd — 45—60 кДж/моль, а для хелатов Pb и Hg — 35—45 кДж/моль. Для аналогичных хелатов Ni они не превышают 20—25 кДж/моль.

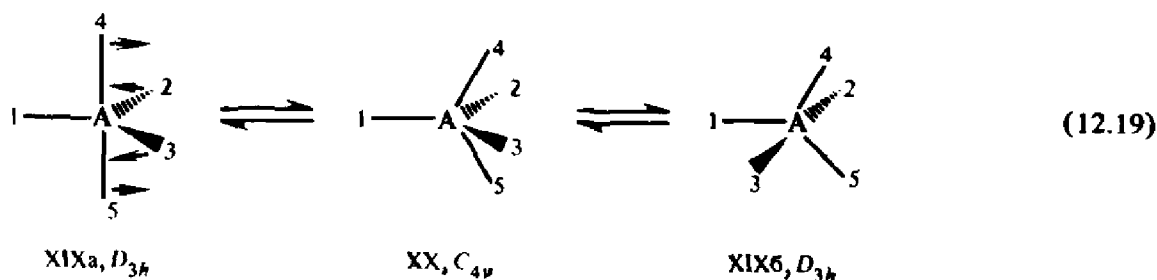
Как видно из орбитальной диаграммы на рис. 12.8, причина относительной неустойчивости плоской структуры для комплексов d^{10} -металлов связана с заполнением антисвязывающей $2b_{1g}$ -МО, которая в тетраэдрической форме трансформируется в более низлежащую МО t_2 -ряда. Для комплексов Ni(II), для которых $2b_{1g}$ -орбиталь вакантна, можно ожидать большей устойчивости плоской квадратной структуры по сравнению с тетраэдрической, что и наблюдается в действительности.

Задача 12.2. Покажите, используя представления об эффекте Яна—Теллера второго порядка, что механизм тетраэдрического сжатия является основной модой интерконверсии D_{4h} - и T_d -структур непереходных и d^{10} -элементов.

12.4.4. Пентакоординированные структуры. Псевдовращение Берри

Для соединений непереходных элементов устойчивой пентакоординированной структурой является структура с тригонально-бипирамидальной конфигурацией связей XIX с неравноценными аксиальными и экваториальными связями. Например, для молекулы PF_5 , длины связей $PF_{акс}$ и $PF_{экв}$, как показывают данные электронографических исследований, равны соответственно 0,1577 и 0,1534 нм. Тригонально-бипирамидальные структуры XIX реализуются и для многих соединений переходных элементов, что обнаруживается методами с высоким временным разрешением (см. табл. 12.1), такими, как рентгенография и электронография, ИК-спектроскопия. При изучении подобных соединений с помощью

методов с меньшим характеристическим временем и аксиальные, и экваториальные лиганды оказываются полностью равноценными. Так, в спектрах ЯМР- ^{19}F пентафторида фосфора PF_5 , даже при температуре -150°C содержится только сигнал, общий для всех ядер фтора (дублет за счет спин-спинового взаимодействия с ядрами ^{31}P). В спектрах ЯМР ^{13}C пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, даже при -170°C также наблюдается только один общий сигнал от всех ядер углерода. С точки зрения метода ЯМР структуры указанных соединений обладают сферической симметрией или по крайней мере одной осью пятого порядка. Причиной наблюдаемой стереохимической нежесткости является процесс, приводящий к быстрому в шкале времени метода ЯМР обмену положений экваториальных и аксиальных лигандов. Р. Берри (1960) высказал предположение, которое в настоящее время нашло полное подтверждение в результате анализа колебательных спектров, спектров ЯМР и квантово-химических расчетов, что такой обмен осуществляется по следующей схеме:



Результат перегруппировки — обмен одной пары аксиальных лигандов на экваториальные. Поскольку в этой перегруппировке может участвовать любая пара экваториальных лигандов, при быстром обмене происходит эффективное усреднение положений всех лигандов. Политопная перегруппировка (12.19), являющаяся главным механизмом структурной нежесткости пентакоординированных структур, названа *псевдовращением Берри*. Соответствующая псевдовращению Берри нежесткая координата совпадает в своей начальной фазе с вырожденным нормальным колебанием e' -симметрии тригонально-бипирамидальных структур:



Именно такую симметрию нежесткой координаты для D_{3h} -тригонально-бипирамидальных структур можно предсказать, применяя представления об эффекте Яна—Теллера второго порядка и учитывая, что последовательность МО для D_{3h} -структур фосфоранов PH_5 , PX_5 (X- σ -лиганд) соответствует заполнению

$$(a_1')^2 (e')^4 (a_2')^2 (2a_1')^2 (2e')^0 (2a_2')^0. \quad (12.20)$$

Из (12.20) следует, что смешивание граничных МО достигается при деформации, имеющей симметрию $a_1' \times e' = e'$, т. е. XXI, приводящей к C_{4v} -структуре.

В табл. 12.3 приведены данные о барьерах политопных перегруппировок (12.19) для ряда тригонально-бипирамидальных структур непереходных и переходных элементов.

Таблица 12.3. Энергетические барьеры политопных перегруппировок структурно нежестких пентакоординированных структур

Соединение	$\Delta E (C_{4v} - D_{3h})$, кДж/моль	Метод определения
PH_5	4—16	Квантово-химический расчет (PMX, CNDO/2, ab initio)
PF_5	12—14	ИК-спектроскопия
PF_4NMe_2	40	ЯМР-спектроскопия
$\text{PF}_3(\text{NMe}_2)_2$	45	ЯМР-спектроскопия
AsF_5	9—10	ИК-спектроскопия
$\text{O}=\text{SF}_4$	20	ЯМР-спектроскопия
VF_5	5—6	ИК-спектроскопия
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	~4	Спин-решеточная релаксация
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_2\text{H}_4$	45—60	ЯМР-спектроскопия
$[\text{NiCl}(\text{PMe}_3)_4]^+$	28	ЯМР-спектроскопия
$[\text{CuCl}_5]^{3-}$	8	Квантово-химический расчет
UF_5	5	Квантово-химический расчет

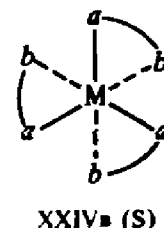
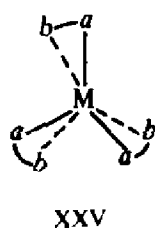
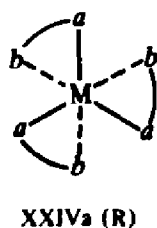
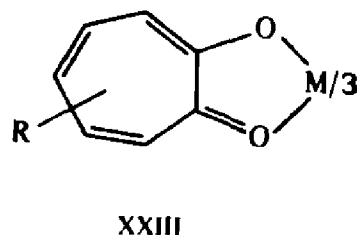
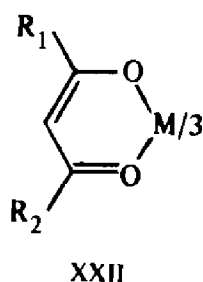
Как видно из приведенных данных, для комплексов переходных элементов энергетическая разность между тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной формами может достигать

предельно малых значений. Найдено, что многие пентакоординированные структуры, например $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Os}(\text{PF}_3)_5$, существуют в растворах в виде динамического равновесия D_{3h} - и C_{4v} -форм. Для ряда пентакоординированных структур переходных элементов, например $\text{Cr}(\text{CO})_5$, $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$, C_{4v} -структуры становятся предпочтительными.

Задача 12.3. Объясните причины стереохимической нежесткости D_{3h} -структур низкоспиновых комплексов переходных металлов с d^6 - и d^8 -электронными конфигурациями.

12.4.5. Структуры с более высокими координационными числами

Октаэдрические соединения AX_6 , образованные непереходными элементами, относятся к структурно жесткому типу. Это объясняется большой величиной энергетической щели между граничными орбиталями в молекулах и ионах SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-} , ClF_6^+ и др. В то же время октаэдрические комплексы переходных металлов, а также некоторых непереходных металлов обнаруживают стереохимическую нежесткость. Наиболее характерный механизм — политопная перегруппировка по типу *тригонального твиста* — состоит в движении по нежесткой координате, соответствующей поворотам относительно C_3 -оси. Наиболее изученные примеры — трихелатные комплексы — дикетонаты или трополонаты:



(12.21)

Через структуру XXV с призматической конфигурацией октаэдрической структура XXIVa переходит в энантиомерную или энантиотопмерную ($a = b$) форму XXIVb. Если в хелатном кольце соединений XXII, XXIII один из заместителей R содержит диастереотопную группу, можно, как и в случае интерконверсии тетраэдрических комплексов XVIII, определить с помощью ЯМР-спектральных исследований скорость процессов рацемизации октаэдрических комплексов XXIV, не проводя разделения энантиомеров. Комплексы XXII, XXIII с $M = Al, Ga, In, Sc, Mn, Fe$ обнаруживают стереохимическую нежесткость, и энергетические барьеры для перегруппировки по типу тригонального твиста находятся в пределах 45—90 кДж/моль.

Тригональный твист (12.21) — не единственный возможный механизм политопных перегруппировок октаэдрических структур. Надежная дифференциация различных перегруппировочных мод требует проведения достаточно строгих квантово-химических расчетов путей соответствующих перегруппировочных реакций с локализацией структур переходных состояний и промежуточных соединений. Пока такие расчеты для соединений AX_m с $m \geq 6$ еще представляют определенные трудности, поэтому моды политопных перегруппировок этих соединений не так строго идентифицированы, как для соединений с более низкими координационными числами. Однако экспериментальные исследования показывают, что с увеличением координационного числа структурная нежесткость соединений AX_m еще более увеличивается, а типы политопных перегруппировок становятся более многообразными.

12.5. ТУННЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ СТРУКТУРНО НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ

Перегруппировки структурно нежестких молекул, как и другие реакции, характеризуемые низкими энергетическими барьерами, могут протекать не только через колебательно-возбужденные состояния, энергия которых превышает высоту активационного барьера, но и в результате подбарьерного квантово-механического туннелирования. Условием преобладающего вклада туннелирования в эффективную скорость реакции, складывающуюся из подбарьерных (туннельных) и надбарьерных (классических) переходов, является выполнение неравенства

$$T < \frac{\hbar}{k\sqrt{2}d} \sqrt{\frac{\Delta E}{m}}, \quad (12.22)$$

где T — температура, при которой осуществляется реакция; ΔE — энергетический барьер; m — масса частицы; d — значение полуширины барьера; k — постоянная Больцмана.

Из (12.22) следует, что вероятность туннелирования возрастает

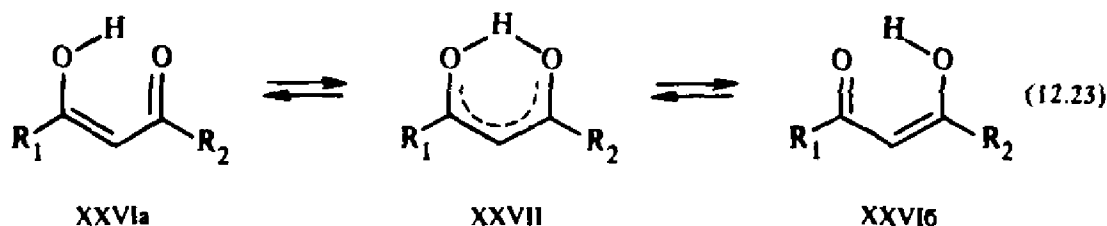
в случае узких барьеров, для частиц с малой массой и с понижением температуры. Туннелирование — подбарьерное просачивание системы из одного минимума потенциальной поверхности в другой — особенно характерно для реакций переноса легких частиц — протона, электрона. В последнем случае туннельные эффекты проявляются даже для очень больших $d=3 \div 30$ нм. Однако и в случае более тяжелых частиц (атомов второго, третьего периодов), положение которых относительно центра масс изменяется в результате молекулярной перегруппировки незначительно, механизм туннелирования может играть существенную роль. В таких низкобарьерных политопных перегруппировках, как пирамидальная инверсия, псевдовращение Берри, валентная таутомерия циклобутана (см. разд. 5.7.2) и др., значения d достаточно малы и условие (12.22) выполняется для относительно высоких температур. Оценочные расчеты, проведенные для пентафторида фосфора PF_5 , дают следующие значения констант скоростей для туннельных и классических надбарьерных перегруппировок (12.19): при 100 К величина $k_{\text{тун}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{кл}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; при 400 К $k_{\text{тун}} = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{кл}} = 6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Характерным проявлением туннелирования является инверсионное расщепление колебательных уровней двухъямного потенциала молекулы аммиака в результате пирамидальной инверсии (12.2). Переходы $0^+ \rightarrow 0^-$ с частотой $0,794 \text{ см}^{-1}$ и $1^+ \rightarrow 1^-$ с частотой $0,365 \text{ см}^{-1}$ относятся к микроволновой области спектра (первый мазер).

12.6. ТАУТОМЕРИЯ

К таутомерному типу взаимопревращений структурно нежестких молекул относятся перегруппировки их изомерных или топомерных форм, связанные с внутримолекулярными реакциями разрыва — образования химических связей. Условие достаточно низкого энергетического барьера выполняется обычно только в том случае, когда такая перегруппировка сопряжена с разрывом не более чем одной связи.

Наиболее важный и широко распространенный тип таутомерных перегруппировок — внутримолекулярные переносы (миграции) групп. В случае наиболее легкого мигранта — водорода (протона) — переходы между отдельными формами совершаются преимущественно по туннельному механизму.

Примером может служить вырожденная таутомерия енола малонового диальдегида XXVI ($R_1 = R_2 = \text{H}$):



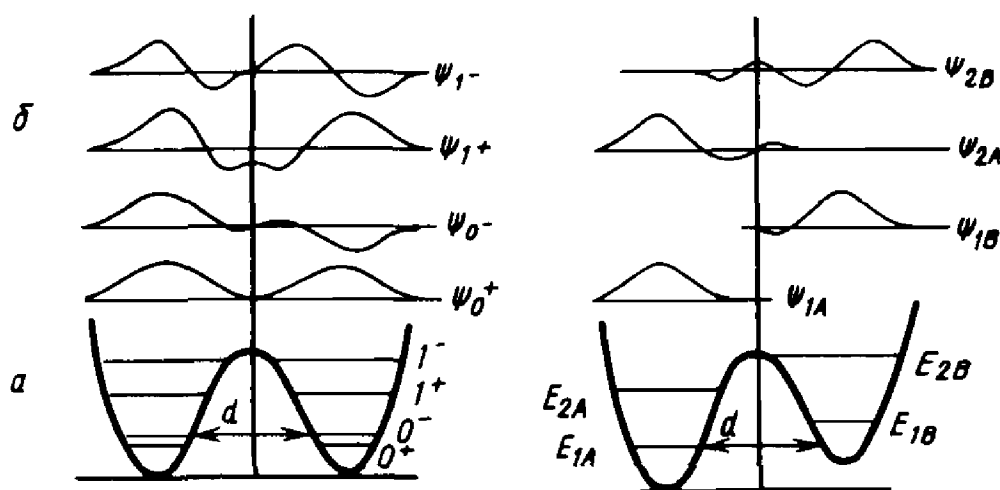


Рис. 12.9. Туннелирование в симметричном (малоновый альдегид) и несимметричном (замещенный β — оксиакролеин, $R_1 \neq R_2$) потенциалах:

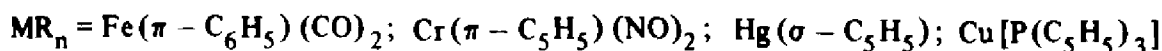
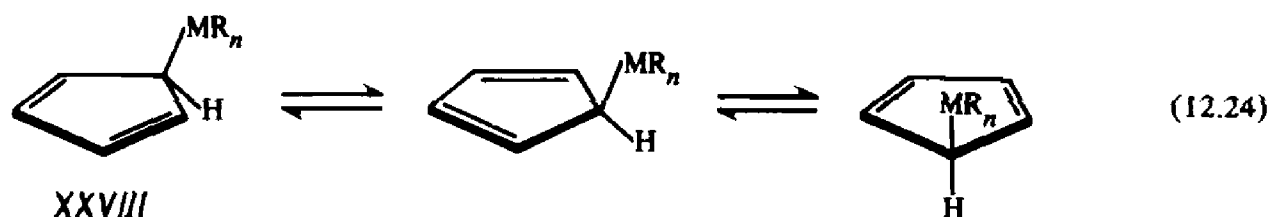
a — энергетические уровни системы; b — волновые функции соответствующих состояний

Характеристическое время метода ЯМР-спектроскопии превышает время жизни топомерных форм XXVI, и в шкале времени этого метода молекула малонового диальдегида ($R_1 = R_2 = \text{H}$) должна характеризоваться симметричной C_{2v} -структурой XXVII. Достаточно строгие неэмпирические расчеты с использованием расширенного базиса орбиталей и с учетом корреляционных поправок свидетельствуют о том, что структура XXVII представляет собой переходное состояние реакции, имеющее энергию на 20 кДж/моль выше, чем XXVI. При изучении строения малонового диальдегида методом микроволновой спектроскопии с более высоким временным разрешением выявляется устойчивость структуры XXVI, претерпевающей быстрые обратимые перегруппировки (12.23) с частотой $6,3 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Такая высокая скорость протонных миграций обусловлена эффектами туннелирования, так как оцененная для барьера в 20 кДж/моль частота переходов XXVIa $\rightleftharpoons$ XXVIб составляет при комнатной температуре всего $1,5 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$.

Вероятность туннелирования протона сквозь барьер двухъямного потенциала сильно зависит от его симметрии. При симметричном профиле ППЭ (рис. 12.9, a, b) для вырожденных превращений собственные функции системы делокализованы по двум ямам, тогда как асимметричный потенциал (невырожденные системы $R_1 \neq R_2$) характеризуется локализацией собственных функций вблизи минимума. Только при приближении к вершине барьера повышается вероятность обнаружения протона в обоих минимумах потенциала. Подбарьерные переходы между двумя минимумами симметричного потенциала подтверждаются наличием туннельного расщепления колебательных уровней, которое для малонового альдегида составляет 23 см^{-1} .

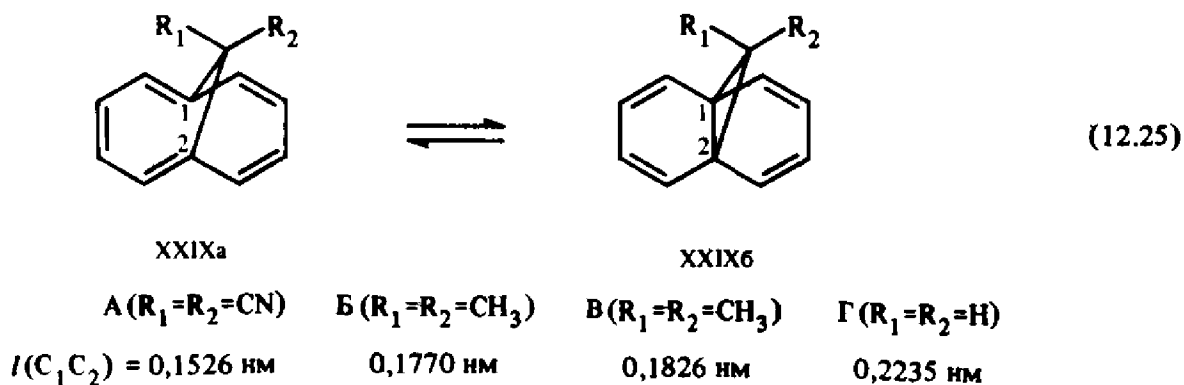
В качестве мигрантов, быстро обменивающих свои положения в молекуле, могут выступать и объемистые атомные группы, например металлоорганические фрагменты. Первым примером (1956)

таутомерии такого вида была пятикратно вырожденная перегруппировка производных цикlopentadiена:



Смещения металлоорганических мигрантов по периметру цикlopentadiенового кольца происходят при комнатной температуре с частотой порядка 10^3 с^{-1} , и в спектрах ЯМР¹H в этих условиях все протоны кольца равноценны, т. е. соединения XXVIII характеризуются усредненной структурой с эффективной осью симметрии пятого порядка.

Выше уже рассматривались примеры валентной таутомерии — внутримолекулярных перегруппировок, в которых обратимые процессы разрыва—образования связей происходят без миграций отдельных групп атомов по молекулярному остову (см. соединения V, VI). В некоторых случаях, даже при использовании методов с очень высоким временным разрешением, трудно определить, к какой таутомерной форме должно быть отнесено соединение, структурная нежесткость которого вызвана валентной таутомерией. Рассмотрим в качестве примера валентную таутомерию [10] аннулен—диноркарадиен XXIXa $\rightleftharpoons$ XXIXб. Для дицианопроизводного ($R_1 = R_2 = \text{CN}$), имеющего, по данным рентгеноструктурных исследований в кристалле, длину связи $C_1 - C_2$ 0,1526 нм, принадлежность к типу XXIXб достаточно ясна. Так же очевидно, что незамещенное соединение XXIX ($R_1 = R_2 = \text{H}$) с длиной связи $C_1 - C_2$ 0,2235 нм устойчиво в кристалле в форме XXIXa. Однако для диметильного производного ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) выделены две различные кристаллические формы, для одной из которых связь $C_1 - C_2$ имеет длину 0,1770 нм, а для другой — 0,1826 нм:



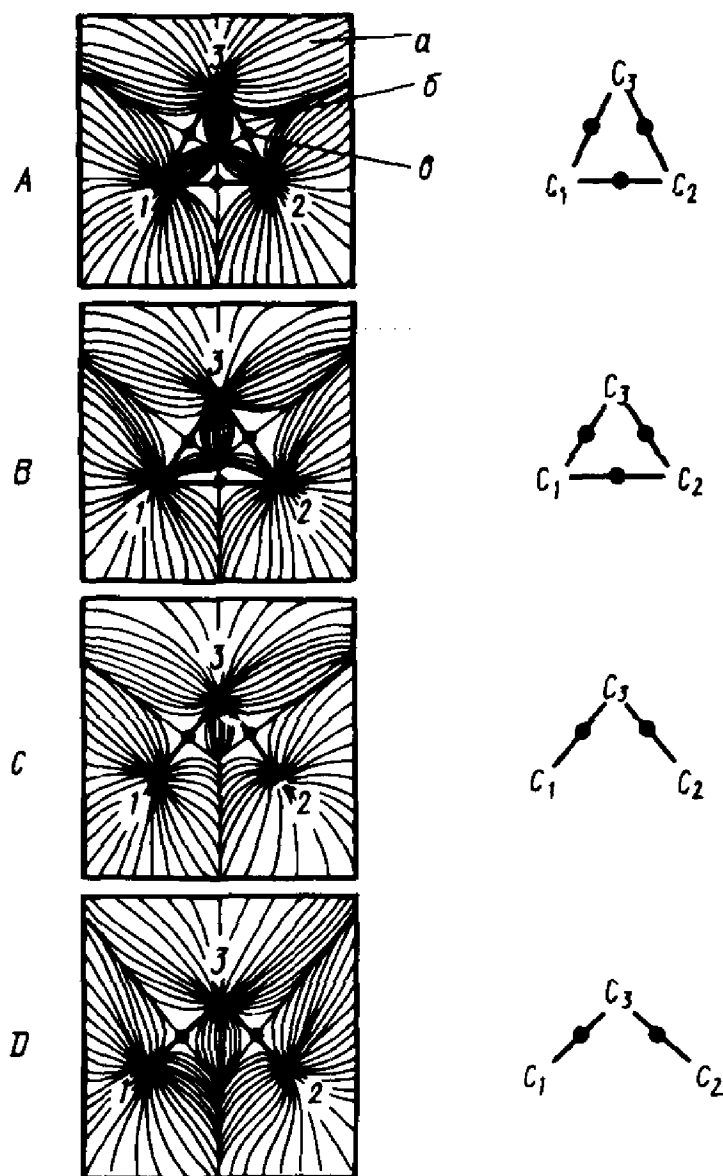


Рис. 12.10. Распределение электронной плотности, градиентные пути и молекулярные графы соединений XXIXa согласно данным неэмпирических расчетов (базис STO—3G):

показан молекулярный фрагмент, соответствующий циклопропановому кольцу в XXIXb: *a* — градиентные пути, ограничивающие бассейны атомов; *b* — связывающие градиентные пути; *c* — седловые точки на связывающих путях (минимумы электронной плотности), определяющие наличие связи. В первой части рисунка показаны фрагменты молекулярных графов в области атомов C_1 , C_2 , C_3 .

A — $R_1, R_2 = \text{CN}$ ($l_{C_1C_2} = 0,1543$ нм); B — $R_1, R_2 = \text{CH}_3$ ($l_{C_1C_2} = 0,1770$ нм);

C — $R_1, R_2 = \text{CH}_3$ ($l_{C_1C_2} = 0,1826$ нм); D — $R_1, R_2 = \text{H}$ ($l_{C_1C_2} = 0,2235$ нм)

Решить в этом и подобных случаях вопрос о том, на какой стадии удлинения связи $C_1 - C_2$ происходит ее разрыв и при каком расстоянии между этими атомами связь еще существует, можно только на основании анализа топологических характеристик распределения электронной плотности в молекулах XXIX (см. разд. 5.6). Как показывает рис. 12.10, связевой путь между атомами C_1 , C_2 и соответствующая седловая точка еще сохраняются для струк-

туры с $l(C_1C_2)=0,1770$ нм, тогда как для структуры с $l(C_1C_2)=0,1826$ нм эти характеристики уже отсутствуют. Следовательно, в первой структуре молекулам диметильного производного соединения ХХІХ отвечает таутомерная форма ХХІХб, а во второй — ХХІХа. В растворах обе формы переходят друг в друга с очень высокой скоростью.

12.7. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ

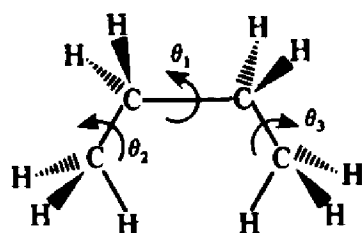
Изучение процессов стереохимической нежесткости началось с обнаружения Дж. Кемпом и К. Питцером (1936) внутреннего вращения в молекуле этана. Рассчитывая термодинамические функции этана, эти авторы обнаружили, что теоретическое значение энтропии отличается от экспериментального. Это расхождение заставило предположить наличие еще одной степени свободы в этане — свободного внутреннего вращения вокруг связи С—С (12.1), но разногласия опыта и теории полностью устранить не удалось. Если допустить, что вращение происходит не свободно, а *заторможенно*, требуя преодоления активационного барьера ~ 12 кДж/моль, достигается полное согласие с экспериментом. Таким образом, полная энергия молекулы этана зависит от взаимного расположения водородных атомов метильных групп (см. рис. 12.1).

Значения энергетических барьеров вращения относительно простых связей обычно весьма низкие, некоторые из них представлены в табл. 12.4. Как следует из данных таблицы, даже применение минимального базиса орбиталей позволяет достаточно точно воспроизвести экспериментальные значения барьера вращения.

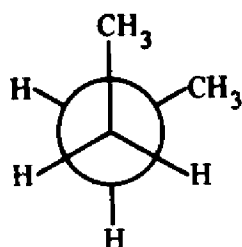
Таблица 12.4. Рассчитанные и экспериментальные значения энергетических барьеров вращения вокруг простых связей (кДж/моль)

Молекула	STO-3G	6-31 G*	Эксперимент
CH ₃ —CH ₃	12,1	12,5	11,9 (ИК-спектр)
CH ₃ —NH ₂	11,8	8,3	8,3 (микроволн.)
CH ₃ —OH	8,3	6,3	4,5 (микроволн.)
CH ₃ —SiH ₃	5,4	5,9	7,1 (термодин.)
CH ₃ —PH ₂	7,9	8,2	8,2 (микроволн.)
CH ₃ —CHO	4,6	4,6	4,9 (микроволн.)
ОН—ОН (<i>цис</i> -барьер)	38,0	38,5	29,4 (ИК-спектр)
(<i>транс</i> -барьер)	0,4	3,7	4,6 (ИК-спектр)
BH ₃ —NH ₃	8,8	7,9	—

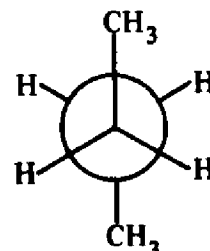
При введении заместителей в молекулу этана и метильные группы соединения (см. табл. 12.4) потенциальная функция вращения становится асимметричной, число минимумов ППЭ значительно возрастает и они имеют разную глубину. Поскольку значения барьеров переходов между отдельными конформационными изомерами имеют в отсутствие выраженных стерических помех достаточно низкие значения, ППЭ, усложняясь, сохраняют уплощенный рельеф. Примером служит расчет ППЭ внутреннего вращения молекулы *n*-бутана XXX, которая имеет два устойчивых *гош* (XXXa)- и *транс* (XXXб)-конформера (рис. 12.11).



XXX



XXXa. $\theta_1 = 60^\circ$



XXXб. $\theta_1 = 180^\circ$

В *n*-бутане предпочтительным (~ 5 кДж/моль) является пространственно менее затрудненный *транс*-конформер. При наличии полярных заместителей, как в дихлорэтane VII, или замене отдельных σ -связей неподеленными электронными парами более устойчивыми оказываются конформеры, строение которых удовлетворяет так называемому *гош*-правилу: молекулярная структура наиболее устойчива в форме с максимальным числом *гош*-взаимодействий между электронными парами или полярными связями.

Таблица 12.5. Устойчивые конформации молекул в соответствии с *гош*-правилом

Молекула	Структура	Диздральный угол, град	
		теория	эксперимент
N_2H_4		90—95	116
P_2H_4		90—100	—
H_2O_2		111	123
H_2S_2		90,6	91,3
FCH_2-OH		60	—

Данные, представленные в табл. 12.5, иллюстрируют *гош*-правило. Молекулы наиболее устойчивы в формах с максимальным числом скошенных друг относительно друга (угловых) расположений электронных пар или полярных связей.

В циклических молекулах вращения относительно отдельных σ -связей совершаются лишь в интервалах диэдральных узлов, определяемых размерами цикла. Результатом таких согласованных между собой процессов является инверсия циклической формы, которая может фиксироваться подходящим экспериментальным методом

в зависимости от величины барьера и характера замещения. В четырехчленных циклах XXXI инверсионные барьеры, рассчитанные на основе анализа колебательных (ИК- и комбинационного рассеивания) спектров, имеют предельно низкие значения:

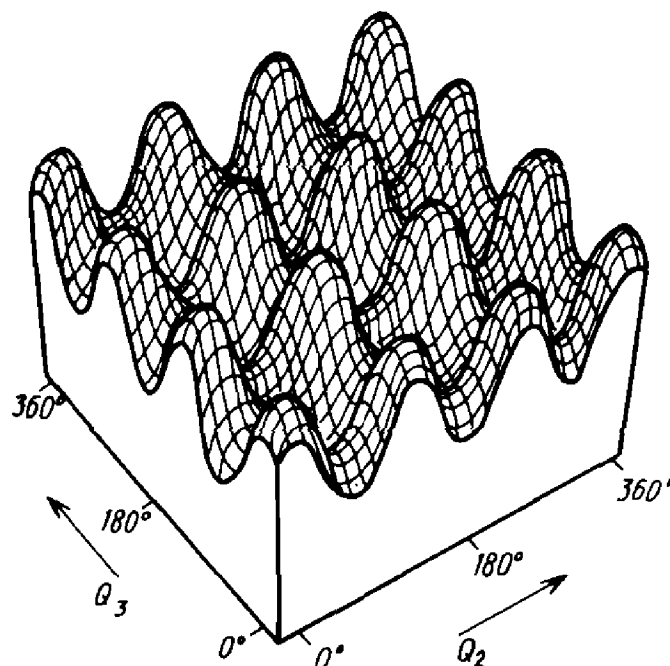
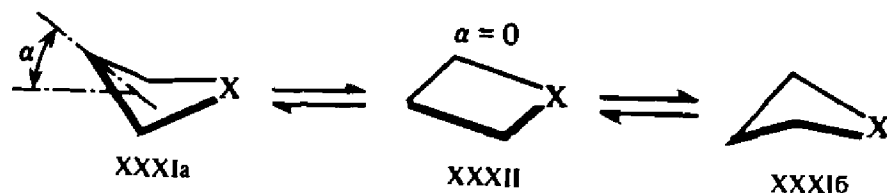


Рис. 12.11. Сечение поверхности потенциальной энергии $E(Q_2, Q_3)$ при $Q_1 = 180^\circ$ молекулы *n*-бутана



(12.26)



Форма адиабатического потенциала таких молекул показана на рис. 12.12. Нижний колебательный уровень находится выше барьера инверсии. Это означает, что даже при температуре 0К инверсионный процесс (12.26) «не заморожен» и молекула флуктуирует между двумя неплоскими формами. Все ее экспериментально наблюдаемые характеристики будут иметь усредненные по этому потенциалу значения. Колебания таких систем отличаются очень высокой степенью ангармонизма. Для сравнения (см. рис. 12.12) показаны также потенциальные кривые для систем с промежуточными (NH_3) и высокими энергетическими барьерами инверсии.

С увеличением размеров цикла число конформационных изо-

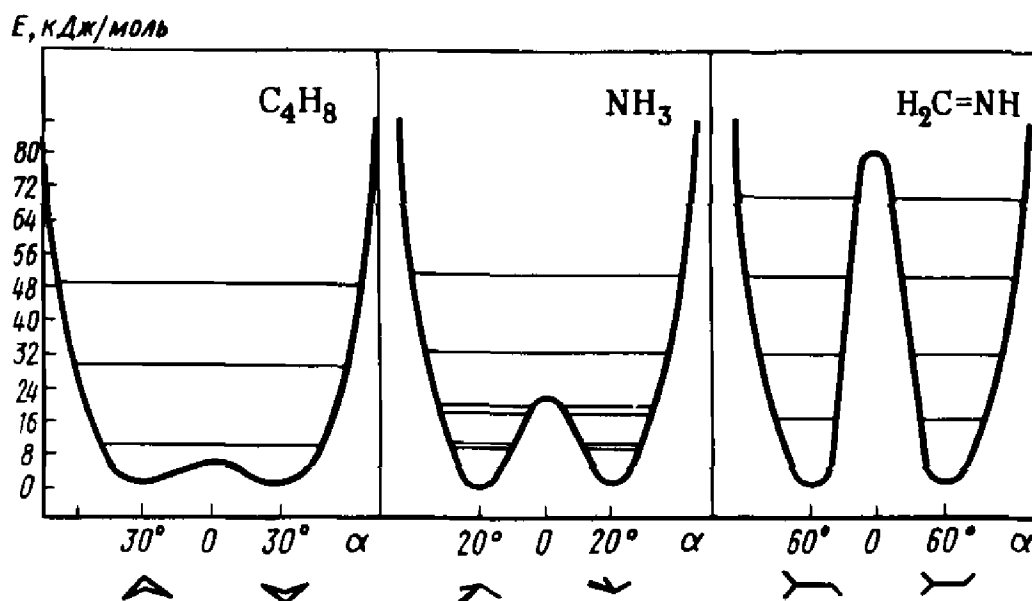


Рис. 12.12. Потенциальные функции инверсии и схема расположения нижних колебательных уровней в молекулах циклобутана, аммиака и формальдегида:
угол α — угол инверсии

меров, принимающих участие в процессах инверсии колец, быстро возрастает. В наиболее изученном теоретически и экспериментально процессе инверсии шестичленного цикла циклогексана, связанном с коррелированным вращением по шести углерод-углеродным связям, промежуточным конформером является *твист*-форма, а полукресловидная конформация и конформация ванны отвечают переходным состояниям инверсионного процесса (рис. 12.13).

К процессам внутреннего вращения относятся и многие низкобарьерные изомеризации π -комплексных соединений, вызываемые поворотами металлоорганических фрагментов относительно

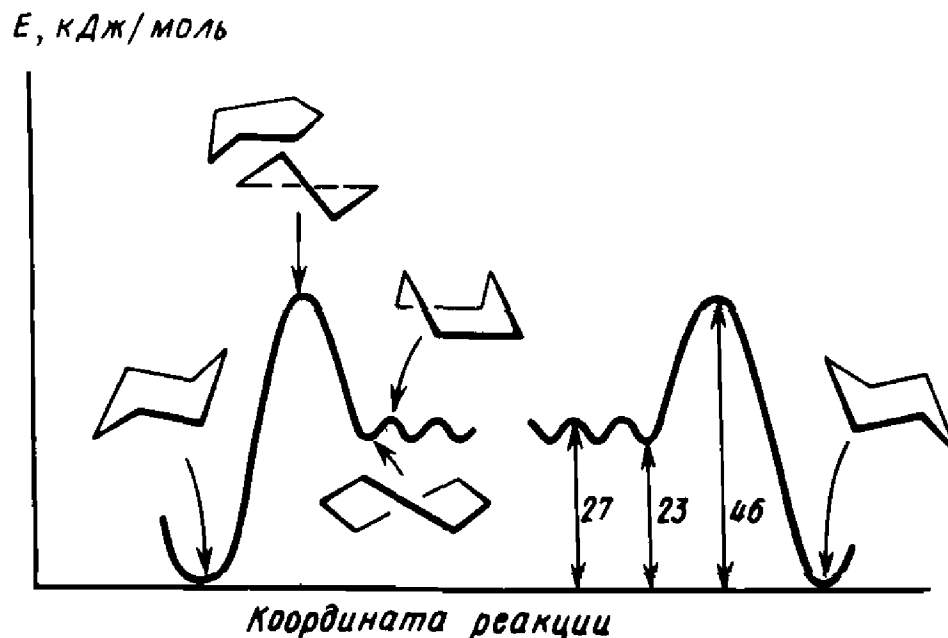
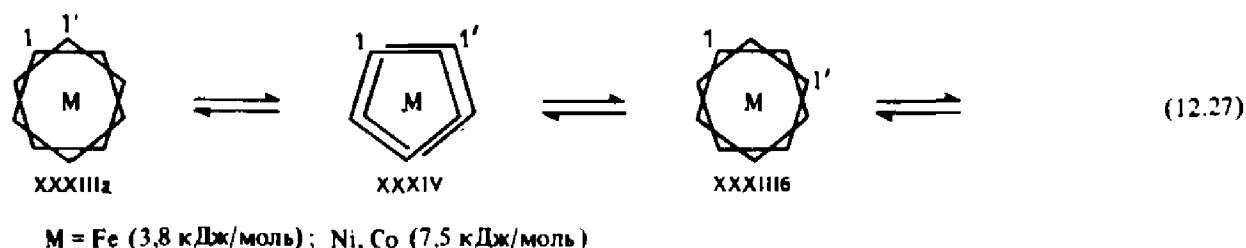


Рис. 12.13. Потенциальная кривая инверсии циклогексанового кольца согласно квантово-химическим расчетам и экспериментальным данным

остальной части молекул. Простым примером является взаимопревращение двух форм комплекса этилен — $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (см. разд. 11.4.3). Барьер для такого процесса достаточно высок — 45 кДж/моль. Значительно более низкие барьеры зафиксированы, по данным электронографических и ИК-спектральных исследований, для поворота колец в сэндвичевых π -комплексах:



В хромоцене (дибензолхроме) аналогичный барьер также составляет 7—8 кДж/моль, а в ураноцене (*бис*-циклооктатетраенуране) он падает почти до нуля. Форма потенциала для таких систем подобна представленной на рис. 12.12 (левая часть), хотя содержит большее число минимумов.

* * *

Рассмотренные типы структурной нежесткости не исчерпывают все многообразие этих процессов, хотя и представляют наиболее важные их типы, к которым можно свести большинство превращений стереохимически и электронно нежестких молекул. С развитием техники экспериментальных исследований низкобарьерных перегруппировок и методов квантовой химии, надежность предсказаний которых обеспечивается прогрессом ЭВМ, становится ясным, что структурная нежесткость — одно из самых общих свойств молекул различных классов.

Литература

Внутреннее вращение молекул/Под ред. В. Дж. Орвилл-Томас — М.: Мир, 1977.

Сборник статей, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению проблем внутреннего вращения и инверсии, конформационной изомерии молекул. Рассмотрены история вопроса, применения различных физических методов.

Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. — М.: Химия, 1982.

Ногради М. Стереохимия. — М.: Мир, 1984. Гл. 2.

Применение метода ЯМР-спектроскопии для изучения процессов внутреннего вращения, инверсии, псевдовращения в органических и элементоорганических соединениях.

Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. — М.: Мир, 1979. Гл. 1—3.

Четкий анализ природы проявлений структурной нежесткости, основанный на диаграммах Уолша и представлениях об эффектах Яна—Теллера.

Minkin V. I., Olekhovich L. P., Zhdanov Yu. A. — Molecular Design of Tautomeric Compounds. — D. Reidel Publ. Dordrecht—Boston—Tokyo—Toronto. 1988.

Русское издание: Минкин В. И., Олехнович Л. П., Жданов Ю. А. Молекулярный дизайн таутомерных систем. Изд-во Ростовского университета, 1977.

Классификация и обзор таутомерных превращений.

ГЛАВА 13

СОХРАНЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Расчет поверхностной потенциальной энергии (ППЭ) реакции, выявление координаты реакции и переходного состояния (седловой точки ППЭ) представляют собой наиболее прямой и строгий подход к анализу проблемы реакционной способности. Такой подход сопряжен обычно с весьма большим объемом вычислений. Между тем во многих случаях не обязательно знать полную ППЭ реакции и достаточно сведений о структуре ее отдельных участков, определяющих способ сближения реагентов и тип переходного состояния реакции. По этим причинам, а также вследствие потребности в выработке концепций и правил, способных объяснять реакционную способность и механизм реакций на основе данных о строении исходных реагентов, возникает необходимость в создании эффективных упрощенных методов рассмотрения указанных задач.

В 1965 г. Р. Вудворд* и Р. Хоффман выдвинули чрезвычайно плодотворную идею анализа стереохимии и относительной оценки энергетических барьеров весьма широкого круга органических реакций, основанную на сопоставлении свойств симметрии орбиталей исходных реагентов и продуктов. В наиболее общей форме эта идея сводится к положению о том, что согласованные (одностадийные) реакции, в которых заполненные орбитали системы реагирующих молекул и орбитали молекул — продуктов реакции — полностью соответствуют друг другу по свойствам симметрии на протяжении всего пути реакции (коррелируют между собой), протекают в заданном электронном состоянии легче, чем согласованные реакции, в которых указанное соответствие нарушается. Несколько упрощая,

*Роберт Бернс Вудворд (1917—1979) — американский химик, крупнейший специалист в области синтетической органической химии, Нобелевский лауреат по химии (1965). Им было проведено более 20-ти сложных направленных синтезов природных продуктов (например, хинин, резерпин, хлорофилл, тетрациклин и др.), до этого считавшихся неосуществимыми. Р. Б. Вудворд — иностранный член АН СССР (с 1976).

можно сократить формулировку до утверждения Р. Вудворда и Р. Хоффмана: «...в согласованных реакциях сохраняется орбитальная симметрия».

Этот принцип носит весьма общий характер и применим не только к органическим реакциям, но также и к реакциям неорганических и координационных соединений. Далее рассмотрим отдельные примеры таких реакций. Однако наиболее характерный класс химических превращений, для которых применение принципа сохранения орбитальной симметрии имеет первостепенное значение, — это так называемые перициклические реакции органических молекул.

13.1. ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Прежде чем перейти к анализу следствий и приложениям принципа сохранения орбитальной симметрии, полезно определить терминологию и обозначения, а также дать краткое введение в область перициклических реакций.

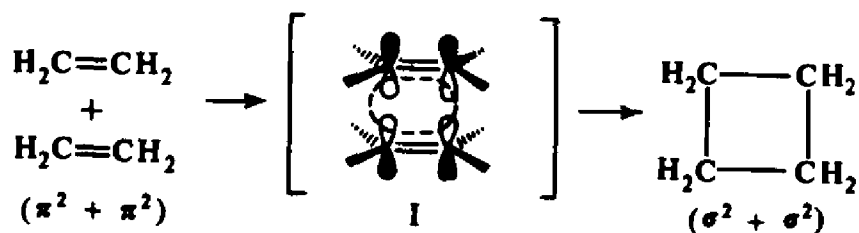
В самой формулировке принципа отмечено, что его действие распространяется на *согласованные (концертные)* реакции. К согласованным реакциям относят такие, которые протекают в одну стадию, т. е. без участия промежуточных продуктов (ионов, радикалов, молекулярных комплексов, других интермедиатов). Примерами согласованных реакций могут служить бимолекулярное S_N2 -замещение в алифатическом ряду, реакции диенового синтеза, большинство циклоприсоединений, многие другие, рассмотренные далее. Важной особенностью реакций этого типа является их высокая стереоспецифичность. В случае многостадийной реакции каждую ее отдельную стадию, заключенную между двумя локальными минимумами ППЭ реакции, можно анализировать как согласованную реакцию.

Большинство согласованных реакций связано с формированием циклических переходных состояний, в которых наиболее существенные изменения характера связывания относятся к атомам и орбиталям, образующим замкнутые системы. Такие реакции были названы Вудвордом и Хоффманом *перициклическими*. В перициклических реакциях орбитали тех связей и групп, которые непосредственно принимают участие в процессах разрыва старых и образования новых связей, могут быть объединены единой замкнутой кривой, которую называют соединяющим циклом (см. формулы I—V). Узловые свойства таких систем орбиталей, включенных в соединяющие циклы, играют решающую роль при определении характера протекания реакции.

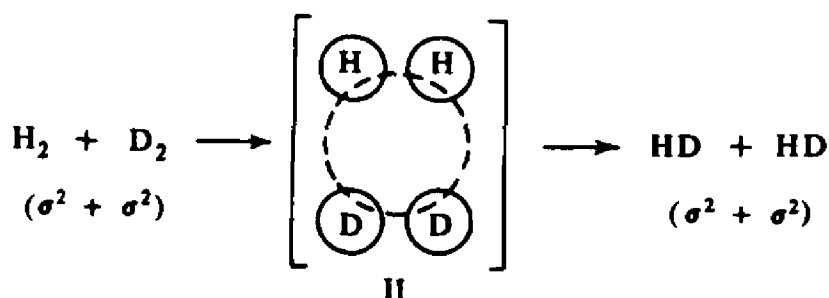
Выделяют несколько типов перициклических реакций.

13.1.1. Реакции циклоприсоединения

Реакции димеризации этилена

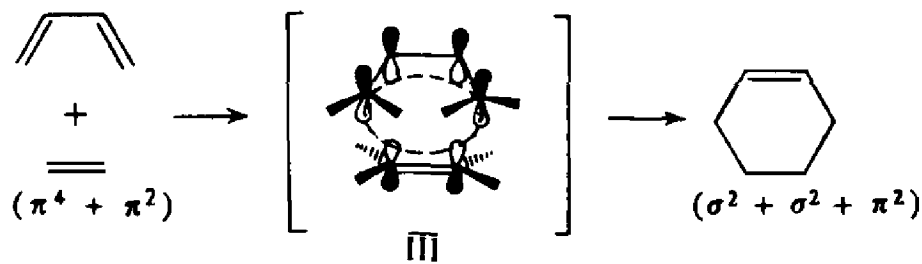


и дейтерообмен



представляют собой наиболее простые примеры реакций циклоприсоединения. Они классифицируются по типу орбиталей, образующих связи, и числу электронов на этих орбиталях. Следует заметить, что обратная циклоприсоединению реакция циклораспада циклобутана на две молекулы этилена описывается как присоединение двух σ -связей.

Широко известная реакция диенового синтеза (реакция Дильса—Альдера) — присоединение олефинов к диенам — рассматривается как циклоприсоединение $\pi^2 + \pi^4$ или $\pi^2 + \pi^2 + \pi^2$, а обратная реакция циклораспада — как $\sigma^2 + \sigma^2 + \pi^2$:



Для более полного описания реакции вводится дополнительное определение, характеризующее стереохимию присоединения. Если связи, образуемые (или рвущиеся) данным компонентом реакции, например молекулой этилена, лежат по одну сторону молекулярной плоскости, такое превращение относится к *супраповерхностным*

и обозначается индексом «s». Все рассмотренные реакции относятся к супра-супраприсоединениям.

Если же образуемые молекулой связи расположены в переходной структуре по разные стороны ее молекулярной плоскости, такое присоединение относится к *антараповерхностному* типу и обозначается индексом «a». Так, если реакция циклодимеризации этилена осуществляется через переходное состояние типа IV, ее следует отнести к $\pi_s^2 + \pi_s^2$ -присоединению:

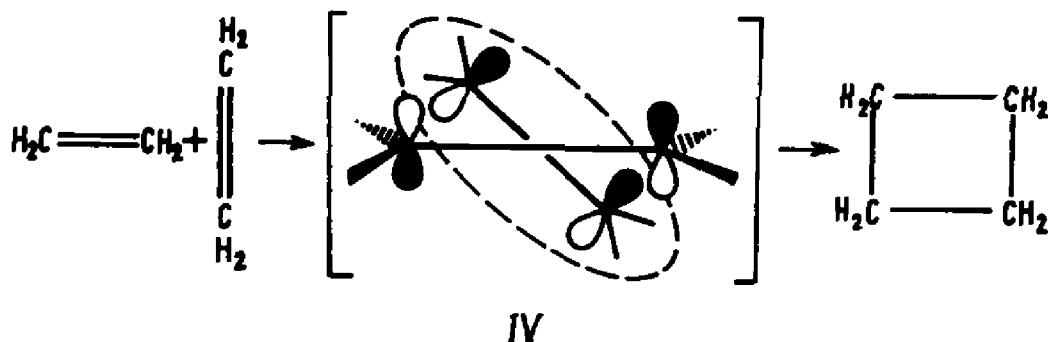
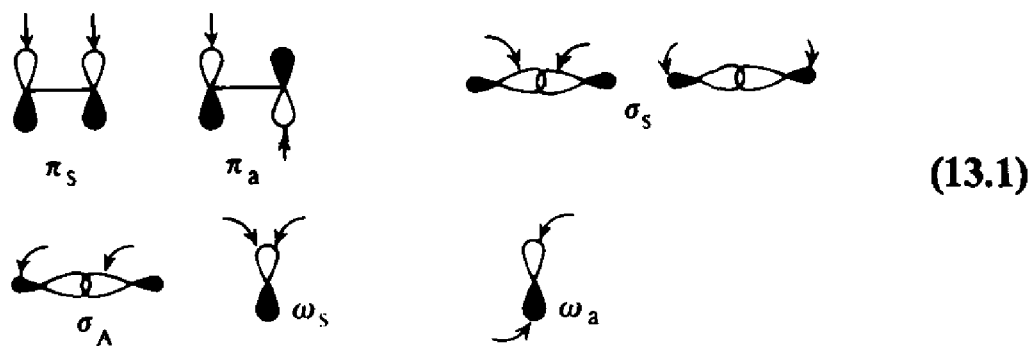
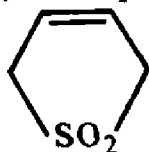
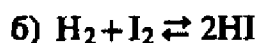


Схема (13.1) дает представление о разделении реакций присоединения на супра- и антараповерхностные в зависимости от характера перекрывания орбиталей, участвующих в образовании (разрыве) связей. Стрелки показывают направления подхода реагентов к орбиталям, принимающим участие в образовании переходного состояния. Если в связывании участвует лишь одна *p*-орбиталь молекулы, то для реакции вводят обозначения ω^0 , ω^1 или ω^2 в зависимости от числа электронов на *p*-орбитали:



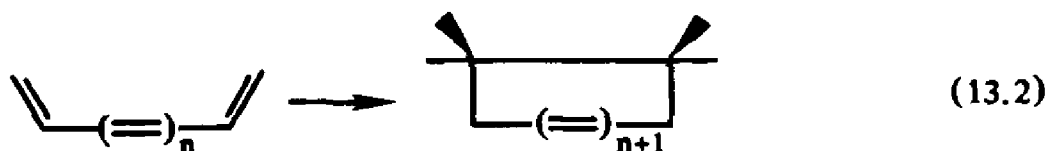
Задача 13.1. Установите тип следующих реакций циклоприсоединения:



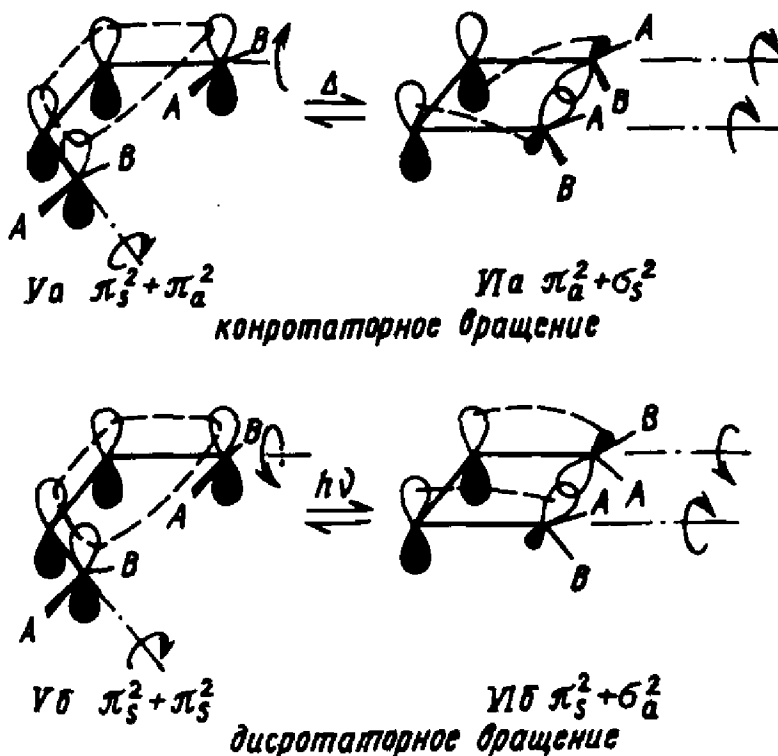
13.1.2. Электроциклические реакции

Такое название принято для внутримолекулярных реакций цик-

лизации полиенов и их гетероатомных аналогов, приводящих к соединениям циклоалкенового и гетероциклического рядов:



Наиболее простой случай — циклизация 1,3-диенов ($n=0$). Огромный экспериментальный материал, накопленный химиками-органиками, в частности при изучении методов синтеза сложных природных циклоалкенов, показывает, что при проведении реакций в обычных условиях — при нагревании бутадиенов V — образуются почти исключительно *транс*-циклобутены VIa. Если же вести реакцию при облучении УФ-светом, т. е. через электронно-возбужденное состояние, единственными продуктами оказываются *цис*-циклобутены VIб. Эти результаты являются следствиями двух различных путей реакции — *конротаторного* и *дисротаторного* вращений концевых групп бутадиена:

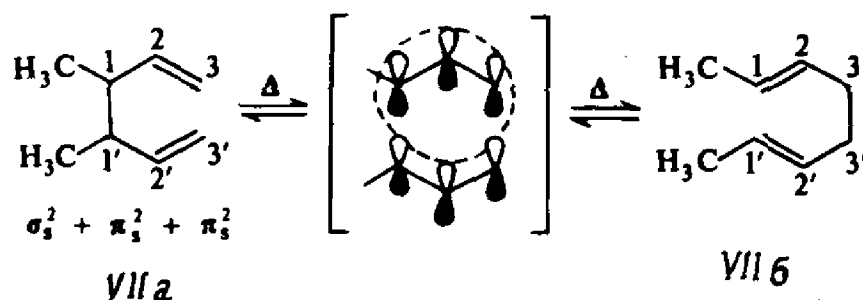


Электроциклические реакции можно классифицировать в соответствии с общими обозначениями перициклических реакций, рассматривая их как внутримолекулярные реакции циклоприсоединения или циклораспада. Конротаторное и дисротаторное вращения ведут к перекрыванию различных лопастей p_π - и p_σ -орбиталей, которые подразделяются на супра- и антараповерхностные в соответствии со схемой (13.1).

Подробное исследование широкого круга электроциклических реакций типа (13.2) привело к выводу о том, что для полиенов с четными n , как и для бутадиена ($n=0$), в термических условиях легко протекает конротаторная циклизация. Для полиенов с нечетным числом двойных связей (n нечетное) в этих условиях легче осуществляются дисротаторные замыкания. Природа такой стереоселективности будет выяснена далее.

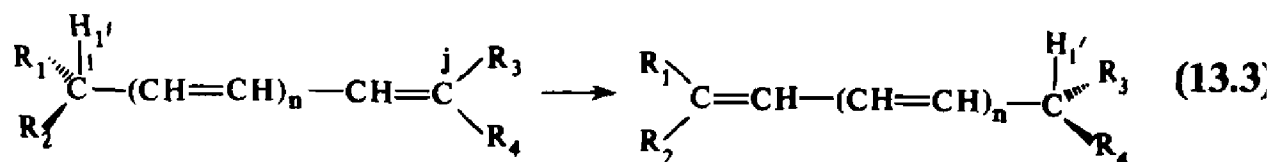
13.1.3. Сигматропные реакции

Под таким названием объединяется обширная группа согласованных реакций, в которых σ -связь, сочлененная с одной или несколькими сопряженными π -системами, мигрирует в новое положение. Типичная сигматропная реакция — важная в органической химии перегруппировка Коупа:



Здесь σ -связь из положения 1,1' смещается в положение 3,3'. Соответственно реакция классифицируется как [3,3]-сигматропный сдвиг, так как обозначение $[i, j]$ отвечает смещению σ -связи из положения 1,1' в положение ij (отсчет начинается от атомов, связанных мигрирующей связью).

Подробно изучены $[1, j]$ -сигматропные сдвиги атомов водорода в полиеновых углеводородах, их циклических и гетероатомных аналогах:



Легкость протекания термической реакции сильно зависит от числа виниленовых звеньев n и регулируется правилами, рассматриваемыми в разд. 13.3.3. Переходные состояния для $[1, j]$ -сигматропных сдвигов водорода имеют циклическую структуру, обеспечивающую их принадлежность к классу перидицических процессов. В зависимости от характера перекрывания базисных АО в переходном состоянии (и, следовательно, геометрии последнего) реакции подразделяются на супра- и антараповерхностные (рис. 13.1).

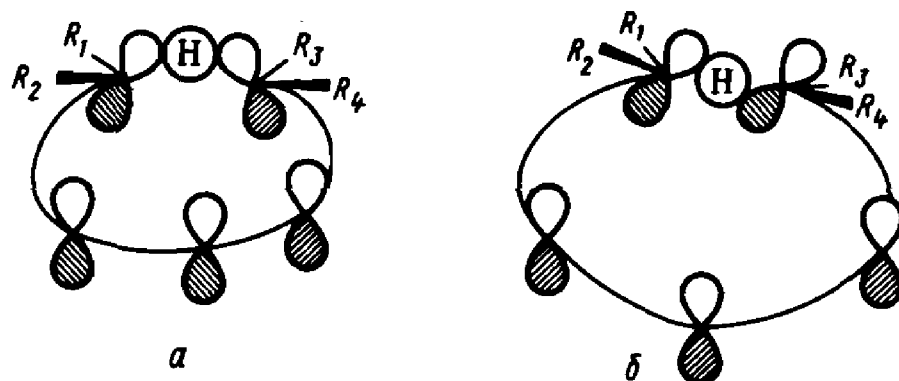


Рис. 13.1. Циклические переходные состояния для согласованных реакций супраповерхностного (а) и антароповерхностного (б) $[1,3]$ -сдвигов водорода в сигматропных реакциях типа (13.3)

13.2. АНАЛИЗ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ДИАГРАММ

Наиболее распространенный подход к анализу перициклических реакций связан с методом корреляционных диаграмм Вудворда—Хоффмана. Общая идея подхода проистекает из аналогий с корреляционными диаграммами для двухатомных молекул (см. разд. 4.6) и квантово-механическим правилом непересечения уровней одинаковой симметрии. Различия заключаются в том, что вместо предполагаемых реакций типа «атом+атом→двухатомная молекула→→объединенный атом» анализируются молекулярные реакции.

13.2.1. Циклоприсоединение

Рассмотрим общую схему построения корреляционной диаграммы химической реакции вначале на примере простейшей реакции $(\pi^2 + \pi^2)$ -циклоприсоединения. Целесообразно придерживаться следующих правил.

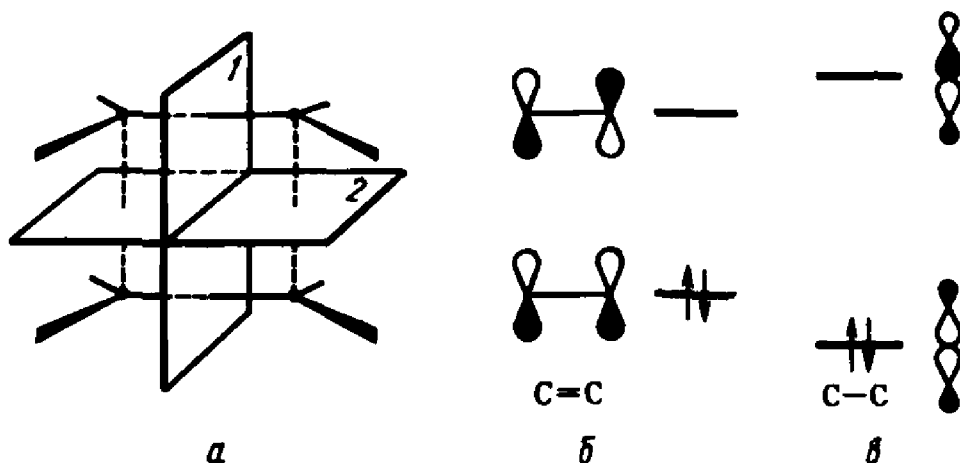


Рис. 13.2. Плоскости симметрии, относительно которых классифицируются МО в системе I (а); вид орбиталей и относительные энергетические уровни двойной связи этилена (б); C—C-связи циклобутана (в)

1. Выделить связи и орбитали, принимающие главное участие в реакции, учесть порядок энергетических уровней выделенных орбиталей реагентов и продуктов.

2. Задав путь сближения реагентов или отдельных связей при внутримолекулярной реакции в направлении формирования ожидаемой структуры переходного состояния, классифицировать МО реагентов и продуктов по свойствам симметрии, присущей выбранной структуре переходного состояния.

3. Установить соответствие между МО реагентов и продуктов в рамках выбранной классификации орбиталей по симметрии. При этом необходимо, чтобы оси или плоскости симметрии ожидаемого переходного состояния проходили через рвущиеся и образующиеся в ходе реакции связи. Элементы симметрии, не пересекающие рвущиеся и образующиеся связи, несущественны для анализа реакции.

В реакции димеризации этилена, в которой сближение двух реагирующих исходных молекул проходит по пути, соответствующему

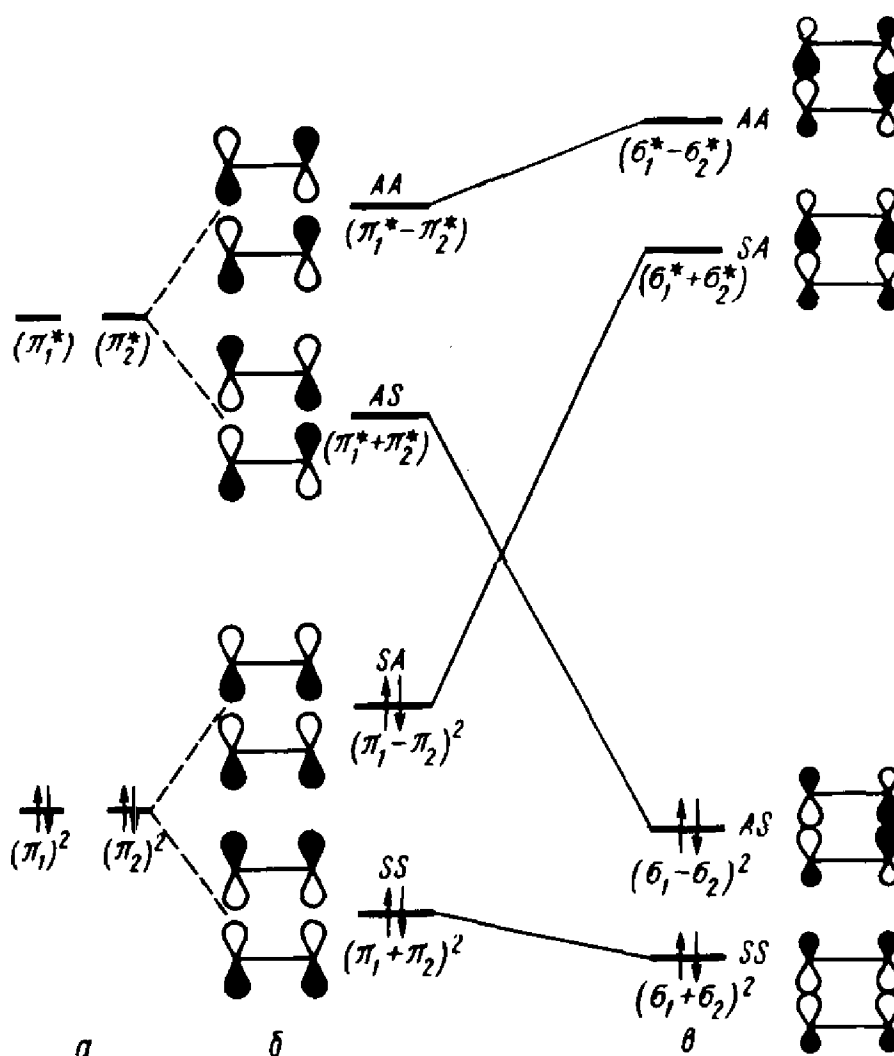


Рис. 13.3. Корреляционная диаграмма для реакции димеризации двух молекул этилена в основном электронном состоянии:

a — π -орбитали изолированных молекул этилена; *б* — σ -орбитали взаимодействующих молекул этилена. Указаны свойства симметрии относительно плоскостей 1 и 2 на рис. 13.2; *в* — орбитали молекулы циклобутана

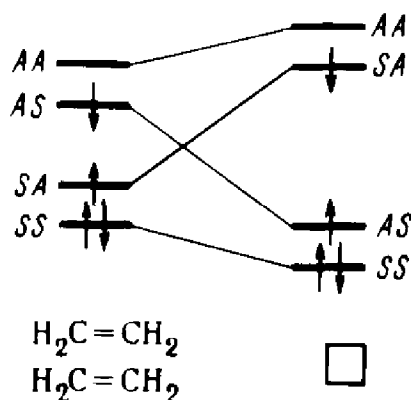


Рис. 13.4. Разрешенное по симметрии фотоиндуцированное циклоприсоединение двух молекул этилена

симметричные S и антисимметричные A относительно двух выбранных плоскостей симметрии. Сопоставляя МО системы сближенных молекул этилена с МО циклобутана, можно видеть, что высшая заполненная A -орбиталь реагентов не переходит в результате реакции в высшую заполненную орбиталь циклобутана (не коррелирует с ней). В то же время наблюдается пересечение уровней заполненных электронами МО реагентов с антисвязывающим уровнем циклобутана. Таким образом, при условии сохранения орбитальной симметрии в процессе согласованной химической реакции два заполненных электронами уровня системы реагирующих молекул этилена не могут переходить в два низших энергетических уровня циклобутана. Данная реакция считается *запрещенной по симметрии* в основном электронном состоянии.

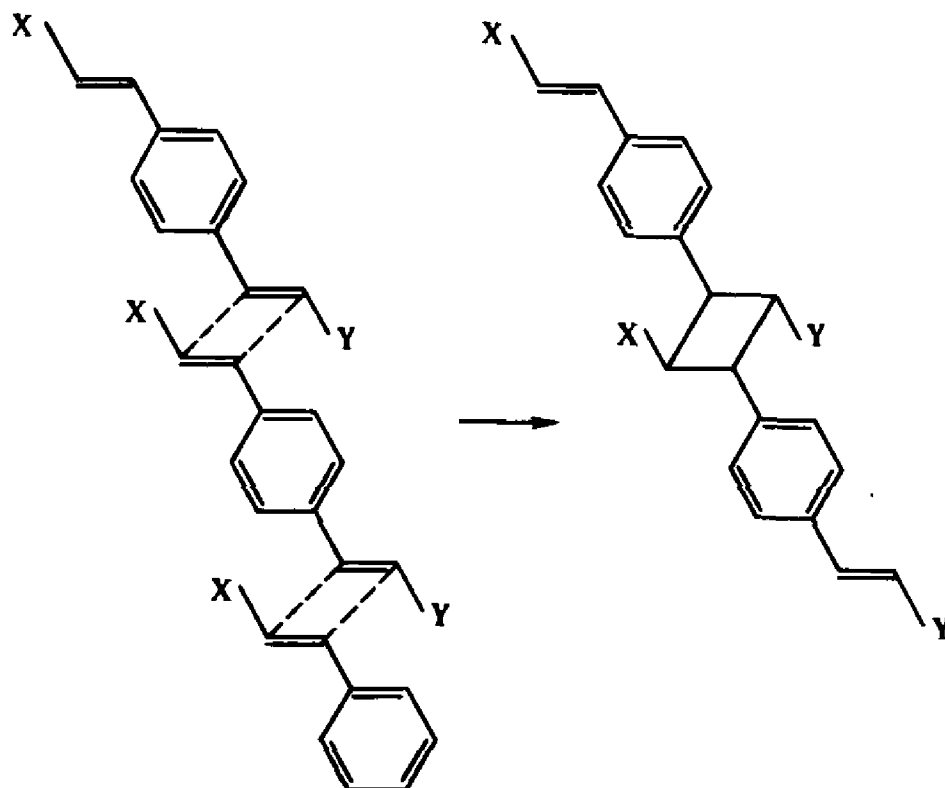
Предположим теперь, что реакция димеризации осуществляется в условиях фотохимического возбуждения системы реагирующих молекул этилена УФ-светом. Большинство фотохимических реакций протекает через низшее возбужденное электронное состояние, соответствующее переносу одного электрона на низший свободный уровень. Как видно из рис. 13.4, в этом случае имеется полное соответствие по свойствам симметрии всех заполненных электронами орбиталей реагентов и продукта в первом возбужденном электронном состоянии и не происходит пересечения уровней заполненных и валентных МО реагентов и продуктов. Реакция относится к *разрешенным по симметрии* в электронно-возбужденном состоянии. Для ее реализации необходимо облучение светом с длиной волны, соответствующей энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода в этилене.

Примером реакции $\pi_2 + \pi_2$ -циклоприсоединения в электронно-возбужденном состоянии служит изученная на многих примерах фотохимическая димеризация ненасыщенных соединений в кристал-

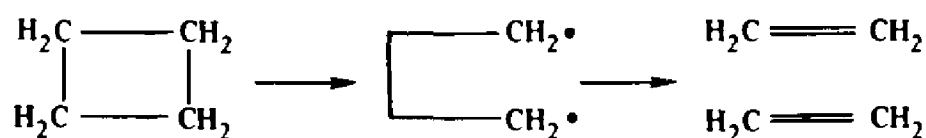
люющему конфигурации I, происходит превращение двух π -связей в две σ -связи, орбитали которых показаны на рис. 13.2. Две плоскости симметрии секут рвущиеся и образующиеся связи и являются поэтому правильно выбранными элементами симметрии. Поскольку отдельная π -орбиталь этилена или σ -орбиталь связи С—С циклобутана не удовлетворяет требованию симметрии или антисимметрии по отношению к обеим выбранным плоскостям симметрии, нужно образовать такие линейные комбинации этих вырожденных МО, которые обеспечивают указанное требование.

Рис. 13.3 показывает построение таких орбиталей, а также классификацию их на

лическом состоянии. Если кристаллическая упаковка этих соединений такова, что соответствует супра-супраориентации и плоскости двойных связей достаточно сближены (0,35—0,42 нм), при облучении кристалла происходит твердофазная реакция циклодимеризации, например в случае производных *p*-дивинилбензола:



Надо иметь в виду, что запрет по симметрии не означает действительную невозможность протекания реакции в данном электронном состоянии. Запрещенные по симметрии реакции требуют высокой энергии активации или протекают предпочтительно не как согласованные процессы, а включают промежуточное образование радикальных или ионных частиц. Так, экспериментально установлено, что обратная циклодимеризации этилена реакция термоллиза циклобутана включает промежуточное образование дирадикала тетраметилена:



Такой механизм термической реакции объясняется пространственными затруднениями образованию промежуточной структуры IV при супра-антарарасположении этиленовых фрагментов, которые, как будет показано далее, отвечают условию сохранения орбитальной симметрии.

В то же время реакции циклоприсоединения, не связанные с пространственными ограничениями и разрешенные по симметрии в ос-

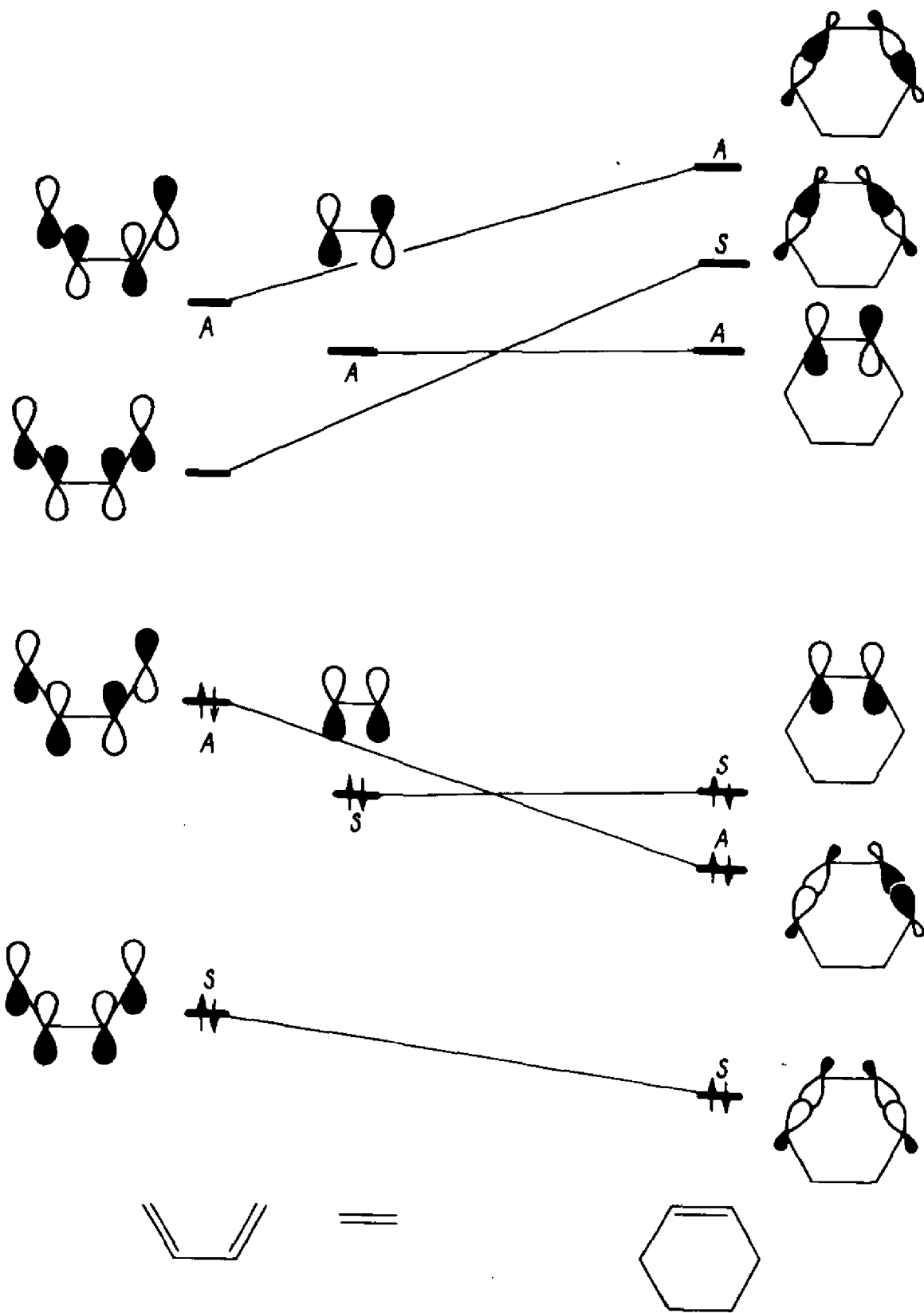
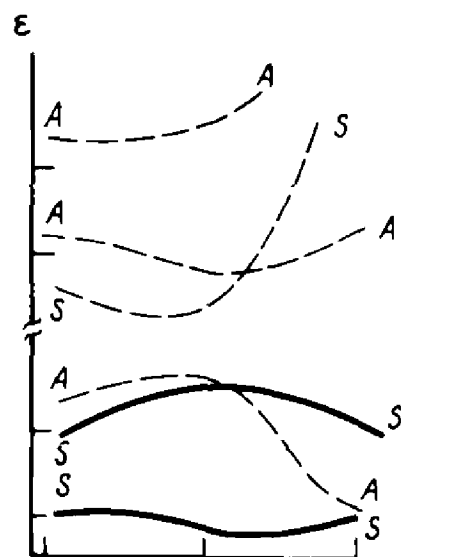


Рис. 13.5. Корреляционная диаграмма для реакции супра-супра $(\pi_4 + \pi_2)$ -циклоприсоединения 1,3-бутадиена и этилена:
орбитали классифицированы по симметрии относительно плоскости, перпендикулярной плоскости образующихся σ -связей

Рис. 13.6. Корреляция взаимодействующих орбиталей 1,3-бутадиена и этилена при супра-супрациклоприсоединении, ведущем к циклогексену, по данным неэмпирических (базис STO—3G) расчетов: заметьте, что уровни МО одинаковой симметрии не пересекаются



новном состоянии, требуют, как правило, низких энергий активации. К числу разрешенных циклоприсоединений относится реакция $(\pi_4^4 + \pi_2^2)$ -присоединения при геометрии сближения III. На рис. 13.5 показана орбитальная корреляционная диаграмма для реакции циклоприсоединения бутадиена и этилена, а на рис. 13.6 приведены данные неэмпирического расчета, позволяющего проследить действительный характер изменений энергетических уровней основных взаимодействующих орбиталей в ходе данной реакции.

Задача 13.2. Построить корреляционную диаграмму для согласованной реакции: 1) $(\pi_4^4 + \pi_4^4)$ -присоединения бутадиен + бутадиен; 2) $(\pi_2^2 + \pi_2^2)$ -циклодимеризации этилена.

Задача 13.3. Термические реакции $(\pi_4^2 + \pi_2^2)$ -циклоприсоединения достаточно легко протекают в условиях гомогенного катализа ионами переходных металлов, особенно с d^8 -электронной оболочкой. Покажите, пользуясь методом корреляционных диаграмм, что эти реакции являются разрешенными по орбитальной симметрии.

Обобщая рассмотренные выше данные для реакции циклодимеризации этилена и решения задачи 13.2, можно получить общие правила для разрешенных и запрещенных по симметрии супра- и антараповерхностных циклоприсоединений полиенов в зависимости от числа их двойных связей или числа электронов. Эти правила представлены в табл. 13.1.

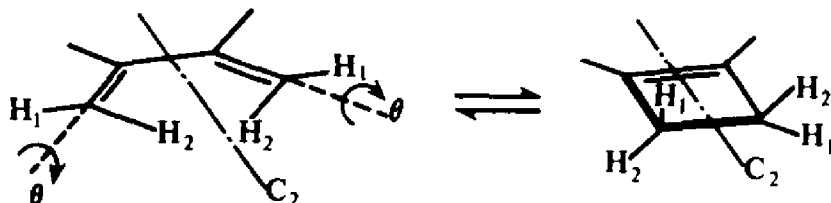
Таблица 13.1. Разрешенные по орбитальной симметрии реакции циклоприсоединения в зависимости от общего числа π -электронов ($q = 0, 1, 2, \dots$)

Тип присоединения	Термическая реакция	Фотохимическая реакция
Супра, супра		
Антара, антара	$4q + 2$	$4q$
Супра, антара	$4q$	$4q + 2$

13.2.2. Электроциклические реакции

Построим корреляционные диаграммы для двух отмеченных (см. разд. 13.1.2) путей внутримолекулярной циклизации замещенных бутадиенов.

Для конротаторного вращения элементом симметрии, относительно которого следует классифицировать МО исходного бутадиена и продукта реакции циклобутена, служит ось симметрии второго порядка:



Вид МО бутадиена известен из разд. 8.3.3. Для циклобутена необходимо принять во внимание π -орбитали двойной связи и σ -орбитали простой связи, рвущейся при размыкании кольца. Корреляционная диаграмма представлена на рис. 13.7.

Как видно из рис. 13.7, заполненные орбитали бутадиена полностью коррелируют с двумя заполненными орбиталями циклобуте-

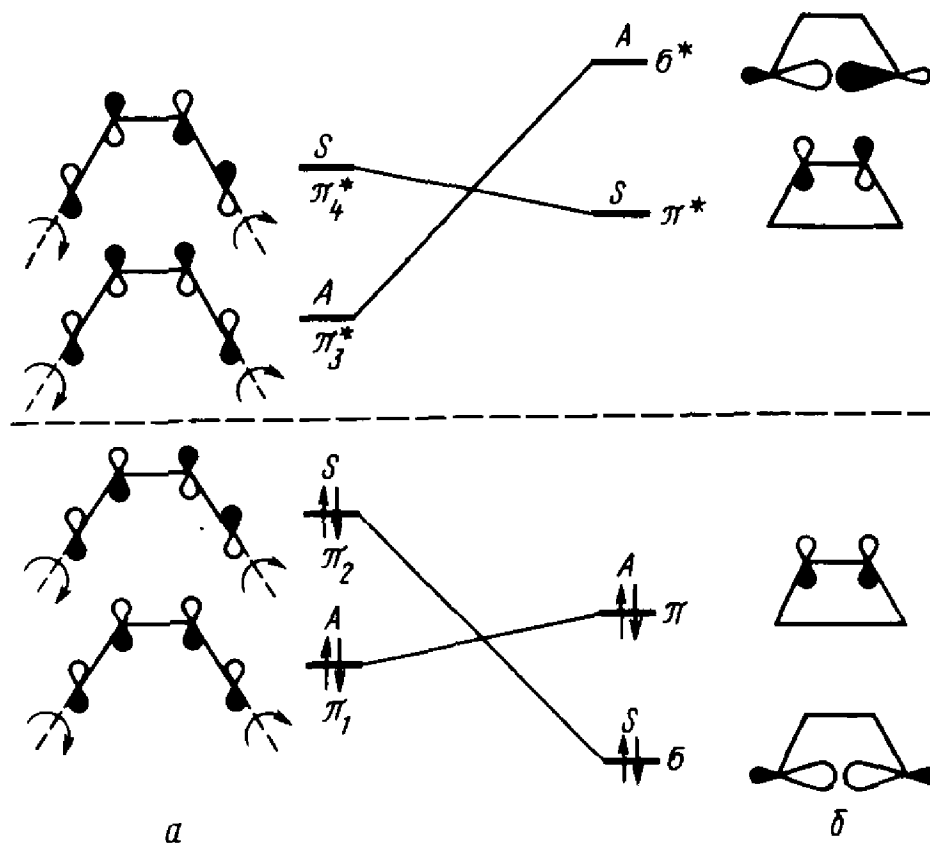
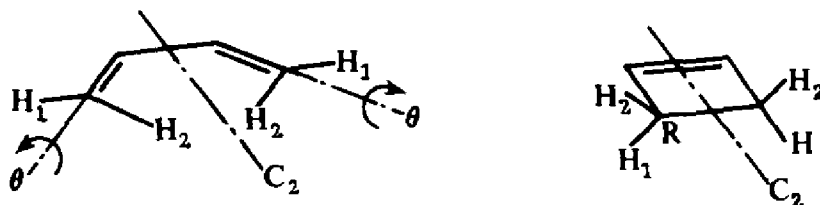


Рис. 13.7. Корреляционная диаграмма для конротаторной циклизации бутадиена:
а — МО бутадиена; б — МО циклобутена, играющие главную роль в реакции

на. Следовательно, реакция разрешена по симметрии в основном электронном состоянии.

Построим теперь корреляционную диаграмму для дисротаторного замыкания бутадиена:



В этом случае элементом симметрии служит уже не ось, а плоскость, и МО классифицируются на симметричные и антисимметричные относительно плоскости симметрии, как показано на рис. 13.8. Высшая занятая МО бутадиена коррелирует при дисротаторном процессе не с орбиталью основного состояния циклобутена, а с нижней свободной МО. Процесс запрещен по симметрии в основном состоянии. Однако легко убедиться, пользуясь корреляционной диаграммой на рис. 13.8, что первое возбужденное состояние бутадиена $(\pi_1)^2 (\pi_2)^1 (\pi_3)^1$ коррелирует с первым возбужденным состоянием циклобутена $(\sigma)^2 (\pi)^1 (\pi^*)^1$. Следовательно, реакция разрешена по симметрии при фотохимическом пути.

Общие для электроциклических реакций (13.2) правила сохранения орбитальной симметрии сформулированы в табл. 13.2.

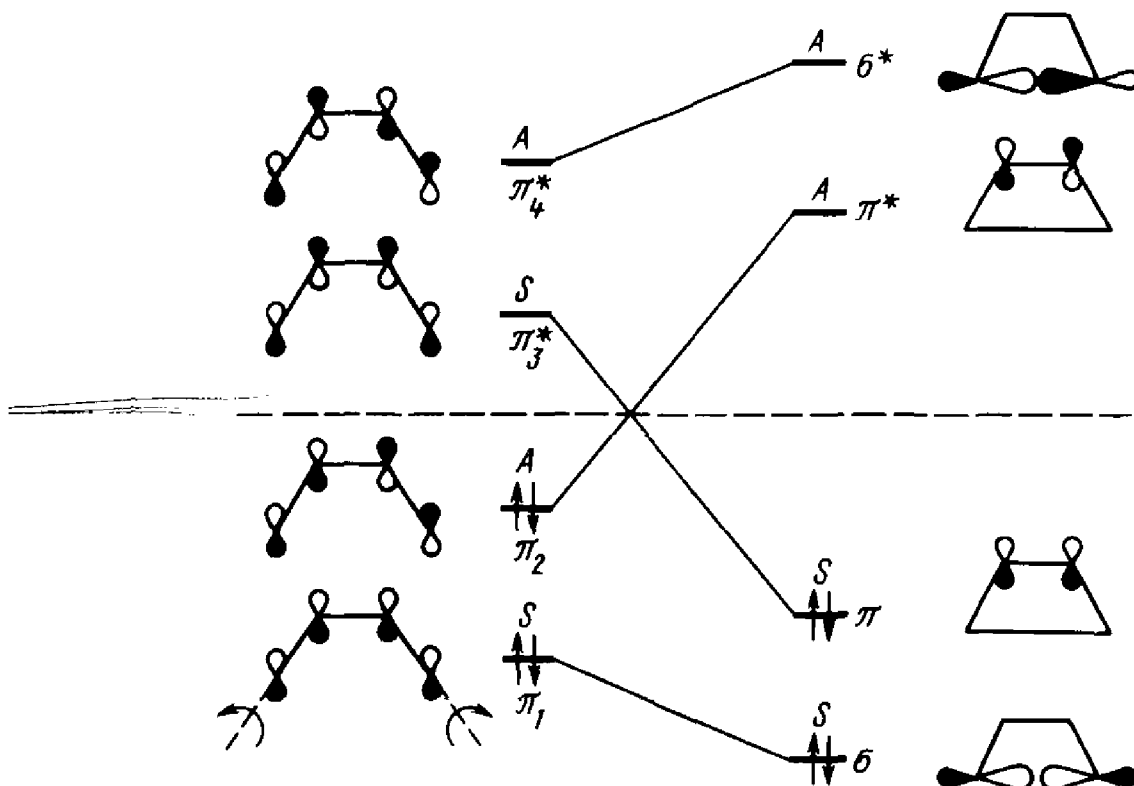


Рис. 13.8. Корреляционная диаграмма для дисротаторной циклизации бутадиена

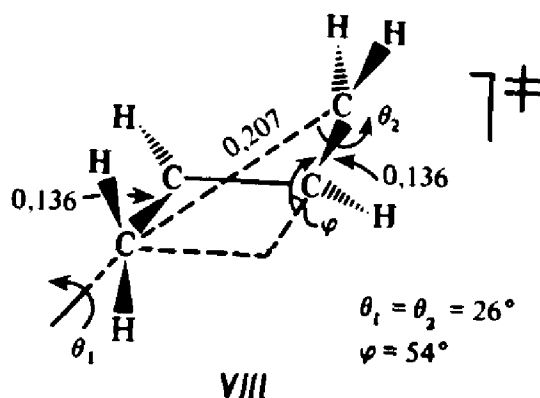
Таблица 13.2. Разрешенные по орбитальной симметрии электроциклические реакции в зависимости от общего числа π -электронов ($q=0, 1, 2, \dots$)

Тип замыкания	Термическая реакция	Фотохимическая реакция
Конротаторный	$4q$	$4q + 2$
Дисротаторный	$4q + 2$	$4q$

13.2.3. Истинные пути электроциклических реакций

Точные расчеты критических участков ППЭ перициклических реакций обнаруживают, что истинные пути их реакций в действительности сложнее и, как правило, менее симметричны, чем принятые в приведенном выше качественном рассмотрении. Проиллюстрируем это на примере электроциклической реакции бутadiен—циклобутен, в которой в качестве координаты реакции принимался угол вращения метиленовых групп.

Прямые расчеты показывают, что вращение метиленовых звеньев не определяет координату реакции на ее начальном участке. Если рассматривать реакцию со стороны циклобутена, такой координатой служит растяжение связи C—C. Расчеты показывают, что при изменении R от равновесной для циклобутена величины $0,1534 \div 0,2270$ нм метиленовые группы не вращаются. Вращение начинается лишь при достижении $R=0,207$ нм (MINDO/3) $0,2270$ нм (*ab initio*, 4-31 G), причем в процессе вращения метиленовых групп величина R уже не меняется (см. рис. 13.9). Именно в этой стадии реакции возникают отличия в энергетике конротаторного и дисротаторного каналов (см. рис. 13.10). Только после окончания вращения метиленовых групп до требуемой структурой 1,3-бутадиена величины угла θ продолжается растяжение R до равновесного значения $0,2819$ нм в бутадиене. Неплоское переходное состояние C_2 -симметрии VIII с диэдральным углом $\varphi=54^\circ$ возникает в зоне перехода реакционной координаты от растяжения связи C—C к вращению метиленовых групп:



Схематически путь реакции показан на рис. 13.9, который подчеркивает, что изменения параметров R и θ практически независимы.

Успех правил Вудворда—Хоффмана в объяснении предпочтительности термического конротаторного процесса объясняется тем, что изменение R в указанных пределах не отражается на относительном расположении и симметрии граничных и близких к ним орбиталей. Вследствие этого выводы, сделанные на основании рассмотрения равновесных структур, оказываются справедливыми и для той области пути реакции, в которой фактически и различаются разрешенный конротаторный и запрещенный дисротаторный пути.

Для правильного описания последнего необходим точный учет эффектов электронной корреляции. Это связано в первую очередь с пересечением орбиталей при следовании реакции по дисротаторному пути. Так, представленные на рис. 13.10 данные неэмпирических расчетов показывают, что учет электронной корреляции при помощи метода КВ не только более правильно описывает барьер и энергетику превращения, но и устраняет дефект хартри-фоковского расчета для дисротаторного механизма. Приближение метода Хартри—Фока дает результат, противоречащий принципу микроскопической обратимости, так как термически запрещенная дисротаторная реакция приводит к двум различным электронным состояниям (разные заполнения орбиталей) в зависимости от того, идет ли реакция в направлении от бутадиена к циклобутену или наоборот.

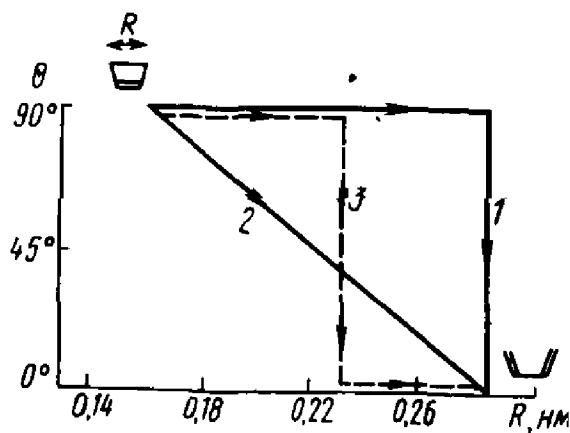


Рис. 13.9. Схематический вид синхронного (прямая 2) и несинхронного (пунктирная 3 и сплошная 1 линии) путей реакции циклобутен — бутадиен:

2 — одновременное изменение R и θ
1 — горизонтальный участок — изменение R , вертикальный — изменение θ
3 — горизонтальные участки R , вертикальный — изменение θ

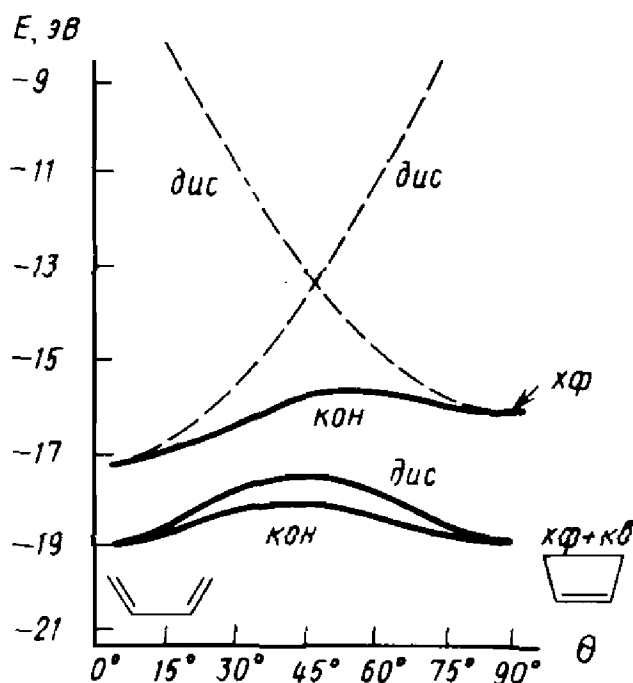


Рис. 13.10. ПРМЭ электроциклической реакции бутадиен — циклобутен, рассчитанный в приближениях метода Хартри—Фока и ХФ+КВ:

координата реакции θ — угол синхронного вращения метиленовых звеньев; за ноль энергии принята энергия — 154 а. е.

13.2.4. Обобщенное правило отбора по симметрии для согласованных перициклических реакций

Рассмотрев все различные виды перициклических реакций как реакции циклоприсоединения (см. разд. 13.1), Вудворд и Хоффман сформулировали следующее обобщенное правило отбора для согласованных реакций: перициклическая реакция разрешена по симметрии в основном электронном состоянии, если общее число $(4q + 2)$, и $(4q)_a$ структурных компонент реакции нечетное. Для фотохимической реакции, разрешенной по симметрии, общее число отмеченных компонент должно быть четным.

Нетрудно убедиться в том, что обобщенное правило включает в себя как частный случай правила, представленные для реакций циклоприсоединения (см. табл. 13.1) и электроциклических реакций. Так, например, для конротаторного замыкания бутадиена Va ($\pi_s^2 + \pi_a^2$) имеется одна $(4q + 2)_s$ -компонента реакции ($q = 0$). Реакция должна быть разрешена правилами сохранения орбитальной симметрии. Для дисротаторного замыкания Vб ($\pi_s^2 + \pi_s^2$) число отмеченных компонент равно двум. Реакция запрещена по симметрии.

Обобщенное правило отбора, весьма удобное для анализа широкого круга реакций, было сформулировано его авторами чисто индуктивным путем. Его истинная природа понята на основе анализа топологии соединяющего цикла, объединяющего орбитали перициклической системы.

13.3. АРОМАТИЧНОСТЬ И ПРАВИЛА ВУДВОРДА — ХОФФМАНА ДЛЯ ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Главная особенность перициклических реакций — возможность выделения циклической системы базисных орбиталей в промежуточной между исходными реагентами и продуктами молекулярной конфигурации или комплексе. Если такая циклическая система орбиталей оказывается изосопряженной с ароматической $(4q + 2)$ -системой, как, например, в структуре III (см. разд. 13.1.1), соответствующее переходное состояние можно рассматривать как ароматическое, т. е. стабилизированное. Такая реакция должна протекать с малой энергией активации и относится к разрешенным по симметрии.

Подобный подход может быть существенно обобщен и расширен при более подробном анализе топологических характеристик (узловых свойств) системы базисных орбиталей промежуточного комплекса в перициклической реакции.

13.3.1. Правила Циммермана для перициклических реакций

Г. Циммерман показал, что узловые свойства базисного ядра орбиталей соединяющего цикла перициклической реакции являются

доминирующей характеристикой при оценке стабильности ее переходного комплекса. Соотношения типа представленных в табл. 13.3 выполняются для базисных рядов, составленных из различного вида орбиталей (рис. 13.11).

Таблица 13.3. Правила Циммермана для разрешенных перциклических реакций

Число узлов n	Топология	Число электронов $2m$	
		термическая реакция	фотохимическая реакция
Четное	Хюккелевская	$4q + 2$	$4q$
Нечетное	Мебиусовская	$4q$	$4q + 2$

Поскольку наличие циклической системы орбиталей — главный признак перциклической реакции, создается возможность оценивать относительную устойчивость ожидаемых переходных состояний различных реакций (их ароматичность или антиароматичность), учитывая лишь топологию базисных орбиталей соединяющего цикла.

Для применения правил (см. табл. 13.3) необходимо в первую очередь определить соединяющий цикл, затем выделить его базисные орбитали, сосчитать число узлов (инверсий фаз орбиталей) в соединяющем цикле и число электронов ($2m$), заселяющих орбитали связывающего цикла.

На первый взгляд может показаться, что существует некоторый произвол в выделении соединяющего цикла орбиталей перциклической реакции. Действительно, как следует из рис. 13.12, например, для реакций циклоприсоединения (см. разд. 13.1.1) можно с равными основаниями по-разному представить соединяющий цикл орбиталей.

Легко убедиться также в том, что независимо от того или иного выбора соединяющего цикла для реакции $(\pi_2^2 + \pi_2^2)$ -циклоприсоединения число уз-

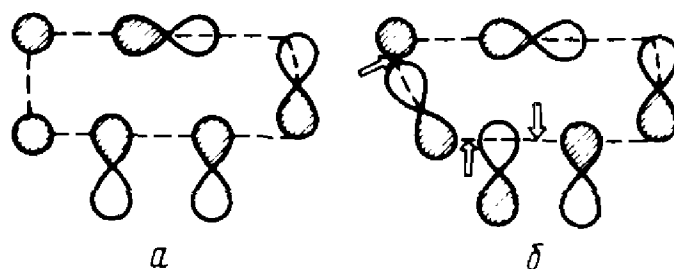


Рис. 13.11. Примеры хюккелевской (а) и мебиусовской (б) систем базисных орбиталей соединяющего цикла перциклической реакции:

стрелки указывают инверсии фаз орбиталей

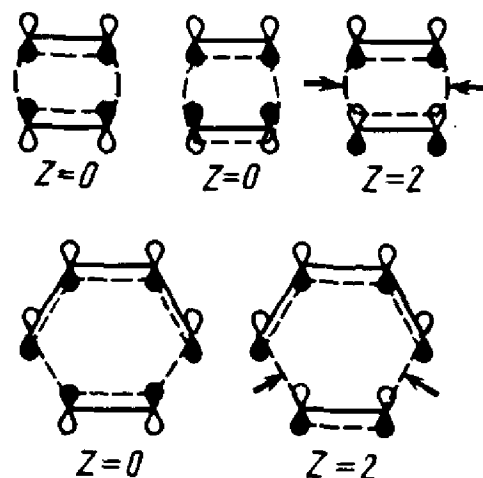


Рис. 13.12. Сохранение четности узловых характеристик соединяющего цикла базисных орбиталей при различных выборах их исходной ориентации: стрелки указывают области инверсии знака интеграла перекрывания

лов в цикле всегда четное и, поскольку система относится к $4q$ -электронной ($q=1$), реакция относится к термически запрещенным. С другой стороны, $(4q+2)$ -электронная реакция $(\pi_s^4 + \pi_r^2)$ -циклоприсоединения, где число узлов четное, относится к термически разрешенным.

С точки зрения правил Циммермана легко объяснить разрешенность термических конротаторных циклизаций бутадиенов и запрещенность дисротаторных реакций (см. разд. 13.1.2). Для этого достаточно рассмотреть топологию системы базисных орбиталей соединяющих циклов Va, Vб и соотнести ее с правилами табл. 13.3.

Следует подчеркнуть достоинство действия рассматриваемых правил, т. е. фактически обобщенной концепции ароматичности для циклических систем типа Хюккеля и Мебиуса. В отличие от метода корреляционных диаграмм, требующего наличия элементов симметрии для переходного состояния реакции, данный подход свободен от указанного ограничения.

Задача 13.4. Пользуясь правилами табл. 13.3, объясните, почему в присутствии в качестве катализаторов переходных металлов запрещенные по симметрии реакции $(\pi_s^2 + \pi_r^2)$ -циклоприсоединения легко протекают без фотохимического возбуждения. Рассмотрите различные способы выбора системы базисных орбиталей.

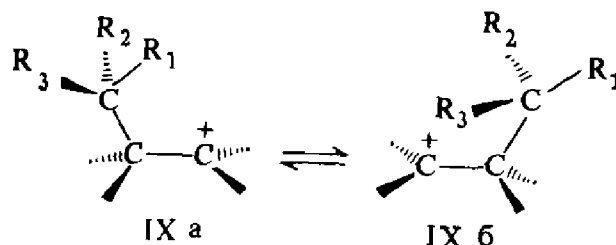
13.3.2. Анализ сигматропных реакций

Ограничимся рассмотрением $[1, j]$ -сигматропных смещений групп. Для миграций водородных атомов рассмотрение связывающих циклов орбиталей (см. рис. 13.1) позволяет отнести супераповерхностные сдвиги к хюккелевским, а антароповерхностные — к мебиусовским системам. Отсюда вытекают следующие правила для разрешенных и запрещенных по симметрии реакций (табл. 13.4).

Таблица 13.4. Правила отбора для сигматропных смещений атомов водорода в полиеновых системах типа (13.3)

Число электронов	Полиен			Термически разрешенная миграция
	нейтральный	катион	анион	
2	—	[1, 2]	—	<i>s</i>
4	[1, 3]	[1, 4]	[1, 2]	<i>a</i>
6	[1, 5]	[1, 6]	[1, 4]	<i>s</i>
$4q$	[1, $(4q-1)$]	[1, 4]	[1, $(4q-2)$]	<i>a</i>
$4q+2$	[1, $(4q+1)$]	[1, $(4q+2)$]	[1, $4q$]	<i>s</i>

Если в качестве мигранта в [1, *l*]-сигматропной перегруппировке выступает более сложная, чем атом водорода, группа, создается возможность более подробного анализа строения переходного состояния реакции по ее стереохимическому результату. Например, для детально изученных 1,2-сигматропных миграций алкильных групп в карбониевых катионах IX



экспериментально установлено сохранение конфигурации мигрирующего углеродного центра при перегруппировке. Этот результат легко объясним с точки зрения действия правил Циммермана, так как в этой системе возможен по пространственным причинам лишь супраповерхностный сдвиг алкила.

Действительно (см. табл. 13.3), соединяющий цикл базисных орбиталей при $z=0$ (рис. 13.13, а), заселенный в катионе двумя электронами, предпочтительнее, чем мебиусовский двухэлектронный цикл при $z=1$ (рис. 13.13, б).

Задача 13.5. Выведите общие правила термически разрешенных путей [1, *l*]-сигматропных сдвигов хиральных алкильных групп с сохранением и обращением конфигурации мигрирующего центра.

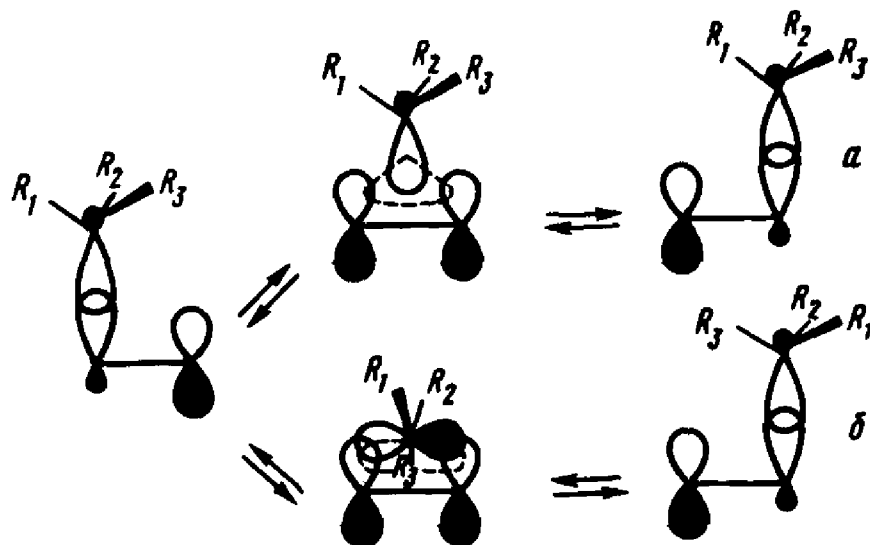


Рис. 13.13. Сохранение конфигурации (а) и обращение конфигурации (б) мигрирующего углеродного центра аллильной группы при [1, 2]-сигматропной перегруппировке карбониевого иона

13.3.3. Обобщенное правило Вудворда—Хоффмана и свойства хюккелевских и мебиусовских систем базисных орбиталей

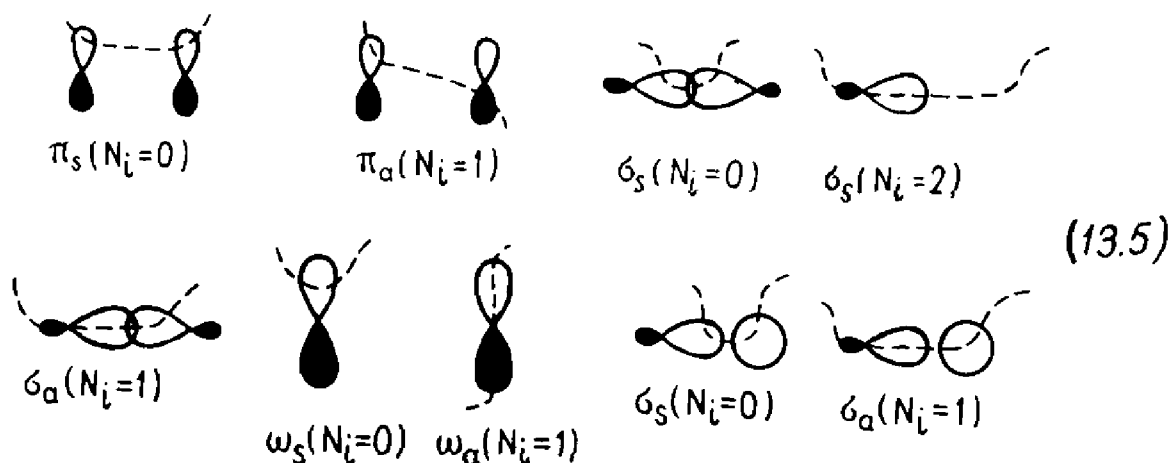
Правила ароматичности и правила отбора разрешенных перициклических реакций (см. табл. 13.3) можно сформулировать еще более общим образом. Отметим вначале, что в соединяющих циклах базисных орбиталей инверсии знаков появляются лишь тогда, когда в состав базиса включаются p -орбитали (или вообще орбитали с квантовыми числами $l \geq 1$). При этом можно выделить два типа узловых плоскостей. Первый относится к межорбитальному перекрыванию, число отрицательных перекрываний равно Z . Второй тип узловых плоскостей относится к внутриорбитальному обращению знака, например для p -орбитали. Число внутриорбитальных инверсий обозначим N .

Прямое рассмотрение орбитальной структуры соединяющих циклов (см. рис. 13.11—13.13, а также формулы I, Va, Vб) показывает, что для любого выбранного цикла числа Z и N имеют одинаковую четность. Так, например, для произвольной циклической системы базисных орбиталей хюккелевского типа на рис. 13.11, а, где $Z=0$, $N=2$; для системы мебиусовского типа на рис. 13.11, б, где $Z=3$, $N=3$. Такое соотношение между Z и N позволяет предельно упростить формулировку правил Циммермана. Необходимо лишь учесть, сколько (N) p -орбиталей включено в связывающий цикл перициклической реакции и сколько ($2m$) электронов несут все орбитали этого цикла. Тогда получим:

Термически разрешенные реакции (ароматические переходные состояния) $m+N$	нечетное.	(13.4)
Фотохимически разрешенные реакции (антиароматические переходные состояния) $m+N$	четное.	

Например, для переходного состояния (см. рис. 13.13, б) $m=1$, $N=1$ и $m+N=2$, т. е. супраповерхностная миграция алкильной группы с обращением конфигурации должна быть запрещена по симметрии.

Пользуясь правилами (13.4), можно прояснить истинный смысл обобщенного правила Вудворда—Хоффмана (см. разд. 13.2.3). Для этого разобьем соединяющий цикл орбиталей на те же структурные компоненты, что и представленные в схеме (13.1). Существует простое соответствие между супра- и антароповерхностными знаками и четностью (N_i) внутриорбитальных инверсий знаков: антароповерхностному присоединению структурного компонента реакции отвечает нечетное число внутриорбитальных знаковых инверсий, супраповерхностному — четное. Это положение иллюстрируется схемой (13.5), которую следует сопоставить со схемой (13.1):



Очевидно, что полное число N является суммой по всем структурным компонентам реакции циклоприсоединения:

$$N = \sum_i N_i; \quad m = \sum_i m_i; \quad m + N = \sum_i (m_i + N_i), \quad (13.6)$$

где m — четное, если число электронов в структурном компоненте $2m = 4q$ ($q = 0, 1, \dots$), и нечетное, если $2m = 4q + 2$ ($q = 0, 1, \dots$). В итоге устанавливается связь между терминологией Вудворда—Хоффмана и описанием, основанным на анализе узловых свойств соединяющего цикла.

Пользуясь табл. 13.5 и соотношениями (13.4) и (13.6), легко понять, что в основе обобщенных правил Вудворда—Хоффмана лежат, по существу, представления об узловых характеристиках взаимно трансформирующихся в результате перициклической реакции орбиталей соединяющих циклов реагентов и продуктов.

Таблица 13.5. Классификация структурных компонент перициклических реакций

m	N	$m + N$	Обозначения Вудворда—Хоффмана
Четное	Четное	Четное	$(4q)_s$
»	Нечетное	Нечетное	$(4q)_a$
Нечетное	Четное	»	$(4q + 2)_s$
»	Нечетное	Четное	$(4q + 2)_a$

13.4. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ПЕРИЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотренные способы анализа согласованных перициклических реакций имеют чисто качественный характер. В настоящем разделе будут рассмотрены возможности упрощенного расчетного

подхода к изучению согласованных реакций, основанного на теории возмущений (см. разд. 1.5).

Применение такого подхода не требует сложных вычислений, но позволяет количественно охарактеризовать различия между разрешенными и запрещенными по симметрии согласованными реакциями, а также вычислить (а не отобрать из нескольких предполагаемых) оптимальный путь сближения взаимодействующих молекул, ведущий к реакции.

В соответствии с основной идеей теории возмущений волновая функция реагирующей системы строится из волновых функций исходных (невозмущенных) реагентов. Полная энергия этой системы складывается из энергий отдельных реагентов и членов возмущения, составляющих так называемую *энергию взаимодействия*. Знак и величина последней определяются конкретным видом параметра возмущения в выражении типа (1.85) для полной энергии. В общем случае этот член должен включать все виды энергетических взаимодействий между двумя сближающимися молекулами (ионами, радикалами): кулоновские, индукционные, обменное отталкивание, перенос заряда, дисперсионные. Конкретный вид получаемых при этом уравнений зависит также и от особенностей принятого расчетного приближения (МОХ, ППП, CNDO и пр.). Рассмотрим наиболее простой вариант, основанный на применении МО Хюккеля, — метод межмолекулярных орбиталей (ММО).

13.4.1. Расчет энергий взаимодействия по методу межмолекулярных орбиталей

Метод ММО, предложенный Л. Салемом*, удобен для нахождения оптимальных путей реакции сопряженных молекул с хорошо разделенными системами π - и σ -МО. Молекулярные орбитали системы взаимодействующих молекул строятся из МО изолированных участников реакции, которые рассчитываются по методу Хюккеля (см. гл. 8). Такие МО называют *межмолекулярными орбиталями*. Они образуются при σ -перекрывании МО реагентов (см., например, структуры I, II). Основной отличительной особенностью метода Салема является то, что в нем в явном виде учитывается этот тип перекрывания. Включение интегралов перекрывания позволяет учесть электронное отталкивание при сближении π -систем с заполненными электронными оболочками. Важное значение этого эффекта становится понятным при рассмотрении образования ММО пу-

*Лионель Салем (род. 1937 г.) — французский физик-теоретик, известен работами в области расчетов электронных спектров органических молекул, механизмов фотохимических реакций и гетерогенного катализа.

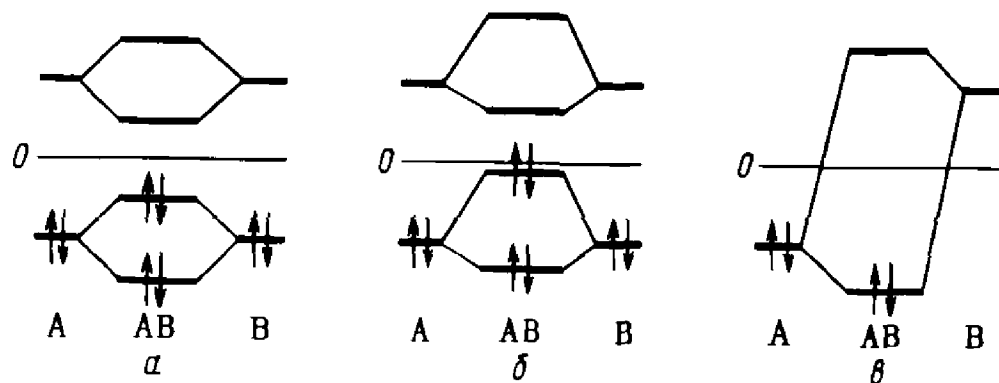


Рис. 13.14. Стабилизация и дестабилизация орбиталей межмолекулярного комплекса АВ:

a — образование ММО из вырожденных орбиталей (эффект смешивания первого порядка) без учета интеграла перекрывания; *b* — образование ММО из вырожденных орбиталей с учетом интеграла перекрывания; *v* — образование ММО из невырожденных орбиталей реагентов (эффект смешивания второго порядка)

тем взаимодействия двух вырожденных МО, принадлежащих отдельным молекулам А и В.

Как видно из рис. 13.14, *a*, *v*, эффекты стабилизации и дестабилизации двух ММО комплекса АВ, образуемых при смешивании вырожденных МО реагентов А и В (*возмущение*, или *смешивание, первого порядка*), равны и противоположны по знаку. Суммарный эффект, следовательно, равен нулю, что не позволяет отразить такое физически важное взаимодействие, как отталкивание атомных и молекулярных систем с полностью заполненными электронными оболочками*.

Включение интеграла перекрывания между орбиталями А и В правильно описывает отталкивательное взаимодействие. Как видно из рис. 13.14, *b* и из выражений для энергии связывающего и антисвязывающего уровней (4.33), (4.34), дестабилизация всегда больше, чем стабилизация, т. е. суммарный эффект при смешивании первого порядка в случае заполненных МО всегда сводится к отталкиванию.

В случае сопряженных молекул, обладающих системой заполненных и вакантных МО, наиболее важную роль при взаимодействиях между ними играют не эффекты смешивания вырожденных орбиталей (строгое вырождение — относительно редкий случай), а *эффекты смешивания второго порядка*, т. е. взаимодействия между невырожденными МО.

Пример такого смешивания, в котором участвуют связывающая МО одной молекулы А и антисвязывающая МО другой молекулы В, показан на рис. 13.14, *v*. Связывающий уровень несколько «проседает», что ведет к стабилизации МО комплекса АВ. Величина стабилизирующего эффекта сильно зависит от разности энергий

*Наиболее ярким примером такого типа взаимодействий, связанного с действием принципа Паули (см. разд. 3.2), служит отталкивание атомов инертных газов.

между взаимодействующими уровнями; она тем больше, чем меньше эта разность, что ясно из общей формулы (1.85).

При взаимодействии двух сопряженных систем А и В нужно учесть: 1) смешивания всех пар заполненных электронами МО и 2) смешивания всех пар заполненных МО одной молекулы с вакантными МО другой. Взаимодействия первого типа (четырёхэлектронные) дадут общий дестабилизирующий эффект — отталкивание А от В. Взаимодействия второго типа будут стабилизировать комплекс АВ — притяжение А к В.

Из-за пренебрежения кулоновским отталкиванием полный гамильтониан в методе Хюккеля может быть записан в виде суммы:

$$H = \sum h(j), \quad (13.7)$$

где $h(j)$ — оператор Гамильтона для отдельной молекулы, участвующей во взаимодействии с другими;

$$h = t + v + v', \quad (13.8)$$

причем t и v — операторы кинетической и потенциальной энергии ядер и электронов внутри отдельной молекулы; v' — средний потенциал, обусловленный приближением одной молекулы к другой. Принимается, что включение этого члена не нарушает требования ортогональности внутримолекулярных орбиталей, т. е. МО А и В.

Физический смысл энергии взаимодействия ($J_{ii'}$) между двумя МО (i и i') различных молекул А и В раскрывается при вычислении матричного элемента $h_{ii'}$:

$$\begin{aligned} h_{ii'} &= \int \Psi_i h \Psi_{i'} d\tau = \int \Psi_i \left[\frac{1}{2}(t + v) \right] \Psi_{i'} d\tau + \\ &+ \int \Psi_i \left[\frac{1}{2}(t' + v') \right] \Psi_{i'} d\tau + \int \Psi_i \left[\frac{1}{2}(v + v') \right] \Psi_{i'} d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_i S_{ii'} + \frac{1}{2} \varepsilon_{i'} S_{ii'} + J_{ii'}, \end{aligned} \quad (13.9)$$

где Ψ_i , $\Psi_{i'}$, ε_i и $\varepsilon_{i'}$ — соответствующие МО молекул А и В и их энергии. Так как указанные МО представлены в форме ЛКАО, интегралы в (13.10) раскрываются через интегралы по атомным орбиталям χ_μ (молекула А) и χ_ν (молекула В):

$$\beta_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \left[\frac{1}{2}(v + v') \right] \chi_\nu d\tau \quad (13.10)$$

и

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\tau, \quad (13.11)$$

причем ввиду малости указанных выражений достаточно учесть лишь те атомные центры μ и ν , которые сближаются при взаимодействии А и В.

В силу общих ограничений теории возмущений, на которой основывается описываемый подход, на величины $S_{\mu\nu}$ накладывается ограничение:

$$S_{\mu\nu} \leq 0,2. \quad (13.12)$$

Фактически соотношение (13.12) ограничивает расстояние между сближающимися атомными центрами до 0,23—0,25 нм, так как на меньших расстояниях p_σ, p_σ -перекрывание становится большим, чем 0,2, и возмущения уже нельзя считать малыми.

После учета с помощью общих соотношений типа (1.85) и (1.86), адаптированных с учетом сделанных допущений, всех парных взаимодействий (смешиваний) МО молекул А и В, Салем получил следующее общее выражение для энергии взаимодействия молекул А и В с полностью заполненными электронными оболочками:

$$E_{\text{вз}} = - \sum_{\mu, \nu} (q_\mu + q_\nu) \beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + 2 \sum_i^{\text{зан}} \sum_{i'}^{\text{своб}} \frac{\left(\sum_{\mu, \nu} c_{i\mu} c_{\nu i'} \beta_{\mu\nu} \right)^2}{\epsilon_i - \epsilon_{i'}} +$$

$$+ 2 \sum_{i'}^{\text{зан}} \sum_i^{\text{своб}} \frac{\left(\sum_{\mu, \nu} c_{i\mu} c_{\nu i'} \beta_{\mu\nu} \right)^2}{\epsilon_{i'} - \epsilon_i}; \quad \begin{array}{l} \mu, i \in A; \\ \nu, i' \in B. \end{array} \quad (13.13)$$

Первая сумма в (13.13) отражает отталкивание между сближенными молекулярными системами с заполненными электронными оболочками. Второй и третий члены уравнения описывают притяжение вследствие образования МО при смешивании заполненных МО одной молекулы со свободными МО другой.

Выражение (13.13) для случая взаимодействия полярных молекул следует дополнить членом, описывающим кулоновское взаимодействие:

$$E_{\text{кул}} = \frac{1}{D} \sum_{\mu, \nu} Z_\mu Z_\nu \gamma_{\mu\nu}, \quad (13.14)$$

где D — диэлектрическая проницаемость среды (в газовой фазе $D=1$); Z_μ, Z_ν — заряды на атомах; $\gamma_{\mu\nu}$ — двухцентровый кулоновский интеграл, который в приближении МОХ можно принять равным $r_{\mu\nu}^{-1}$.

Соотношения (13.13) и (13.14) можно применять для вычисления энергий взаимодействия с МО, полученными как по методу МОХ, так и по методу ШП.

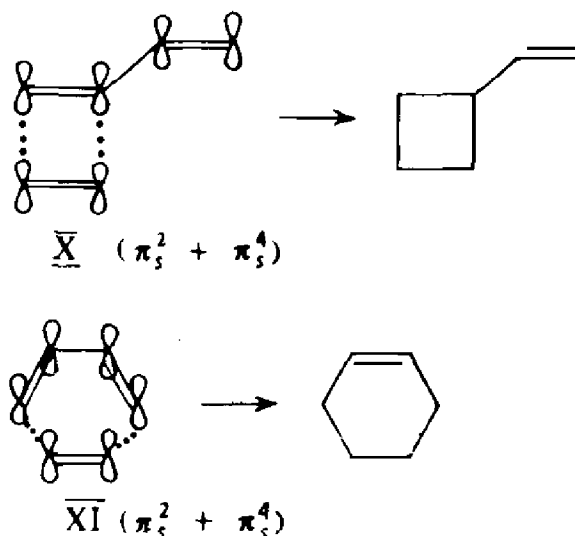
13.4.2. Расчет начальных участков пути химической реакции

Соотношения (13.13) и (13.14) наиболее эффективны для расчета относительной ориентации взаимодействующих сопряженных молекул на начальных участках пути химической реакции между ними. На этих участках, когда реагенты еще достаточно далеки друг от друга, можно пренебречь деформациями связей молекул, происходящими непосредственно в зоне реакции. Такие деформации (изменения длин связей и углов, их разрывы и образование) уже не могут быть описаны в приближении теории возмущений, оперирующей с МО изолированных молекул.

Подход, основанный на теории возмущений, фиксирует внимание на установлении оптимальной геометрической конфигурации взаимодействующих молекул при приближении их вдоль пути реакции к переходному состоянию.

Чем меньше (с учетом знака) энергия взаимодействия ($E_{вз}$), тем выгоднее данная конфигурация. В случае двухцентровой реакции расчет $E_{вз}$ для различных взаимных расположений реагирующих молекул позволяет определить положение предпочтительного реагирования, например ориентацию замещения (скажем, в *o*-, *m*- или *p*-положения монозамещенного бензола при электрофильном замещении). В случае многоцентровой реакции сравнение величин $E_{вз}$ для разных переходных конфигураций определяет стереоспецифичность реакции.

Рассмотрим в качестве примера выбор между двумя возможными направлениями реакции циклоприсоединения этилена к бутадиену:



Поскольку взаимодействующие молекулы принадлежат к типу альтернантных углеводородов, π -заряды на всех атомах равны нулю и энергия взаимодействия вычисляется только из соотношения

(13.13). Воспользуемся орбиталями бутадиена и этилена (см. гл. 8.3), их энергетическими уровнями в единицах стандартного резонансного интеграла $\beta_{C-C} = \beta^0$ и выпишем отдельно члены электронного отталкивания и притяжения в выражении (13.13). Выделим при этом вклад взаимодействия между ВЗМО и НСМО, вносимый в последний член (подчеркнутая сумма в скобках).

Для структуры X — $(\pi_s^2 + \pi_s^2)$ -присоединение энергетический вклад отдельных членов в энергию взаимодействия равен

$$E_{\text{отт}} = -2\beta_{11'} S_{11'} - 2\beta_{22'} S_{22'}; \quad (13.15)$$

$$E_{\text{прит}} = \frac{1}{\beta} [(0,444\beta_{11'}^2 - 0,548\beta_{11'}\beta_{22'} + 0,172\beta_{22'}^2) + (0,104\beta_{11'}^2 - 0,340\beta_{11'}\beta_{22'} + 0,276\beta_{22'}^2)].$$

Для структуры XI — $(\pi_s^2 + \pi_s^4)$ -присоединение

$$E_{\text{отт}} = -2\beta_{11'} S_{11'} - 2\beta_{42'} S_{42'}; \quad (13.16)$$

$$E_{\text{прит}} = \frac{1}{\beta} [(0,444\beta_{11'}^2 + 0,888\beta_{11'}\beta_{42'} + 0,444\beta_{42'}^2) +$$

$$+ (0,104\beta_{11'}^2 - 0,208\beta_{11'}\beta_{42'} + 0,104\beta_{42'}^2)].$$

Задача 13.6. Используя МО этилена и бутадиена (8.3.1) и (8.3.3), проведите вычисления $E_{\text{вз}}$ по формуле (13.13) и проверьте правильность полученных соотношений (13.15) и (13.16).

Чтобы рассчитать числовые значения энергий взаимодействия, необходимо оценить значения резонансных интегралов $\beta_{\mu\nu}$. Для этого используется пропорциональность резонансных интегралов и интегралов перекрывания [см. соотношения (7.24) и (7.85)]:

$$\beta_{\mu\nu} = K S_{\mu\nu} \beta. \quad (13.17)$$

В расчетах с волновыми функциями метода МОХ рекомендуется использовать величину $K=3$, а с волновыми функциями метода ППП — величину $K=14$; β принимается обычно равным — 3 эВ.

Вернемся к соотношениям (13.15) и (13.16) и, не пытаясь пока

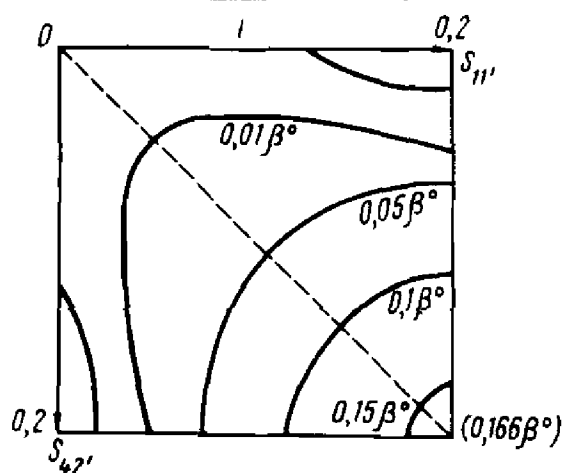


Рис. 13.15. Зависимость энергии взаимодействия от интегралов перекрывания между сближающимися центрами бутадиена и этилена в конфигурациях типа X:

значения $S_{\mu\nu}$ ($2\rho_\sigma 2\rho_\sigma$) $\ll 0,2$, что отвечает сближению до 0,237 нм

получить их числовые значения, сравним значения их отдельных членов. Учитывая (13.17), можно полагать, что при одинаковых сближениях реагентов в конфигурациях X и XI энергии отталкивания $E_{отт}$ будут примерно равны. Сопоставив энергии притяжения, можно заметить главное отличие между теми же компонентами, которые обусловлены смешиванием ВЗМО и НСМО. Для конфигурации X перекрестный член в этой части общей суммы получается с отрицательным знаком и уравнивает стабилизирующий вклад остальных членов. Для конфигурации XI все члены в аналогичном компоненте имеют одинаковые знаки, соответствующие стабилизации этой структуры.

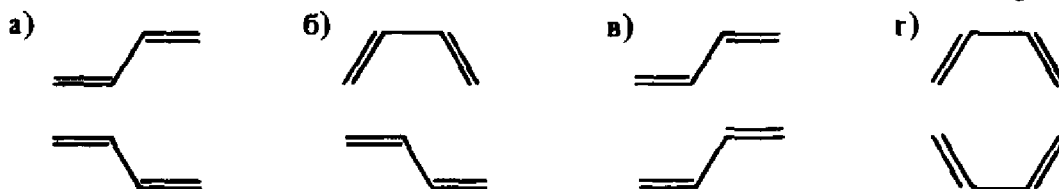
Подставив (13.17) в (13.16), получим полное выражение для энергии взаимодействия (в единицах β) для конфигурации XI:

$$E_{вз} = -1,06(S_{11'}^2 + S_{42}^2) + 6,12S_{11'}S_{42}. \quad (13.18)$$

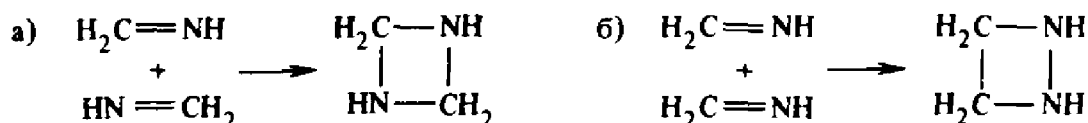
Поскольку интегралы перекрывания между атомными орбиталями $S_{\mu\nu}$ являются прямыми функциями межъядерных расстояний $r_{\mu\nu}$, выражение (13.18) служит, по существу, аналитической формой ППЭ, в которой энергетическая характеристика представлена энергией взаимодействия. На рис. 13.15 представлен участок ППЭ реакции бутадиена с этиленом, соответствующий сближению реагентов в конфигурации типа XI.

По мере сближения реагентов энергия взаимодействия увеличивается. Пунктирная линия обозначает оптимальный путь реакции — линию наибольшей кривизны энергетической поверхности, т. е. гребень холма на этой поверхности, вдоль которого происходит сближение реагирующих молекул в начале пути. Как видно из рис. 13.15, рассчитанный путь реакции связан с одновременным и равномерным сближением соответствующих центров. Это и есть условие согласованной и притом синхронной реакции циклоприсоединения. Указанный результат подтвержден строгими *ab initio* расчетами ППЭ реакции бутадиена с этиленом.

Задача 13.7. С помощью метода ММО определите оптимальную конфигурацию сближения двух молекул бутадиена на начальных участках пути реакции:



Задача 13.8. С помощью теории ММО установите вероятное направление циклодимеризации иминов:



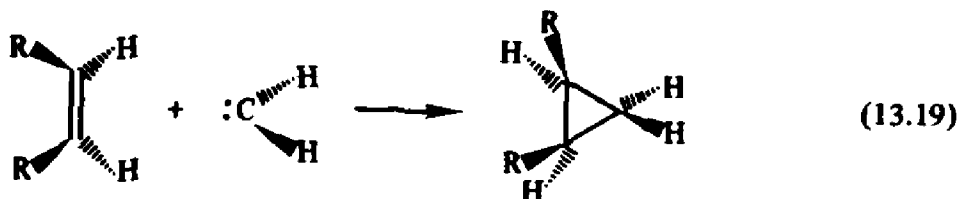
13.5. ГРАНИЧНЫЕ ОРБИТАЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОЛЕКУЛ И ОПТИМАЛЬНЫЙ ПУТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Из выражений (13.15) и (13.16), полученных в разд. 13.4.2, ясна особая роль граничных орбиталей при определении предпочтительного пути перциклической реакции. Эта роль понятна также при рассмотрении корреляционных диаграмм (см. рис. 13.3—13.12), из которых видно, что именно корреляции ВЗМО и НСМО определяют разрешенность или запрещенность по симметрии той или иной реакции.

Хотя в общем случае необходимо учитывать корреляцию всех МО, а при вычислениях $E_{\text{э}}$ могут быть существенными вклады от смешивания МО, удаленных от ВЗМО и НСМО, обычно именно взаимодействия граничных орбиталей реагентов играют определяющую роль при выборе оптимальной ориентации реагирующих молекул в начальной стадии химической реакции. Эта идея, которая принадлежит Фукуи, распространена им не только на перциклические, но и на многие другие типы согласованных реакций. Основным принцип состоит в том, что наиболее легко протекают такие химические реакции, в которых взаимная ориентация реагентов обеспечивает наилучшее перекрывание ВЗМО одной молекулы с НСМО другой. Для выявления оптимального пути реакции необходимо, зная структуру граничных МО, выделить такой способ сближения реагентов, который соответствовал бы максимальной величине интеграла перекрывания между данными МО, а следовательно, их наибольшему смешиванию в промежуточном комплексе и наибольшему переносу заряда с ВЗМО одной молекулы на НСМО другой.

Подобный подход — удобный облегченный качественный способ исследования пространственных требований реакции, который не заменяет, но в некоторых случаях полезно дополняет более общие методы корреляционных диаграмм и теории возмущений. Рассмотрим несколько примеров применения метода граничных орбиталей.

Реакции синглетных карбенов с олефинами высокостереоспецифичны. Так, если в реакцию вступает *цис*-олефин



продуктом взаимодействия является циклопропан исключительно с *цис*-расположением заместителей R относительно плоскости трехчленного кольца. Для *транс*-олефина реакция идет в сторону образования *транс*-замещенного циклопропана. Стереоспецифичность присоединения синглетного карбена к олефинам указывает на согласованный характер этой реакции.

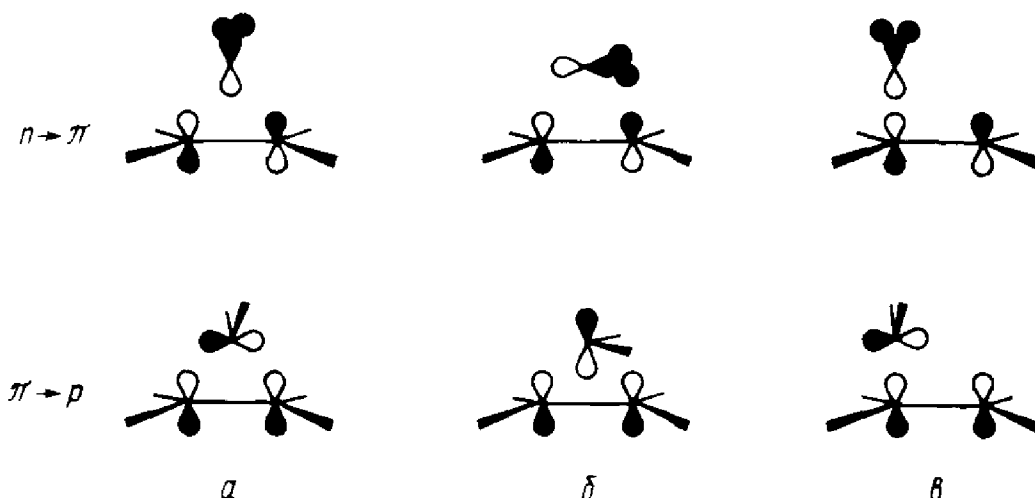
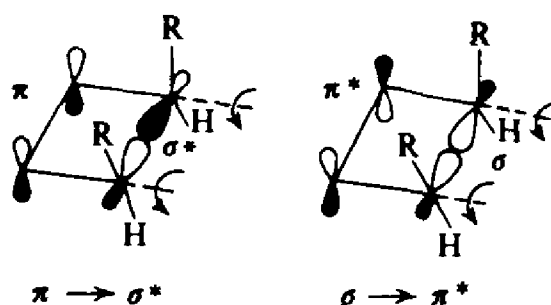


Рис. 13.17. Перекрытие граничных МО метилена и этилена при различных вариантах сближения: α — симметричный σ -путь; β — π -путь; γ — несимметричный σ -путь

наибольшего перекрытия граничных МО взаимодействующих фрагментов. Рассматривая электроциклическую реакцию раскрытия циклобутенового кольца как $(\pi^2 + \sigma^2)$ -присоединение, нетрудно понять с указанных позиций, почему конротаторная координата реакции предпочтительна по сравнению с дисротаторной:



Из пары смешиваемых граничных МО наибольший вклад в энергию взаимодействия вносит та пара ВЗМО и НСМО, энергетические уровни которых наиболее близки. Поэтому в большинстве случаев достаточно проанализировать лишь взаимодействие этой пары граничных МО. Например, один из важнейших в органической химии стереохимических результатов — вальденовское обращение, т. е. инверсия конфигурации тетраэдрического углеродного атома в бимолекулярном нуклеофильном замещении, — легко вытекает из рассмотрения направления максимального перекрытия ВЗМО нуклеофила (орбиталь неподеленной пары) и σ^* -орбитали рвущейся связи.

Для сохранения конфигурации тетраэдра необходимо, чтобы атакующий нуклеофил Nu: подошел со стороны рвущейся связи (XII) и занял место замещаемой группы (в рассматриваемом примере). При этом не достигается необходимого для стабилизации указанной структуры перекрытия граничных МО. Такое перекрыва-

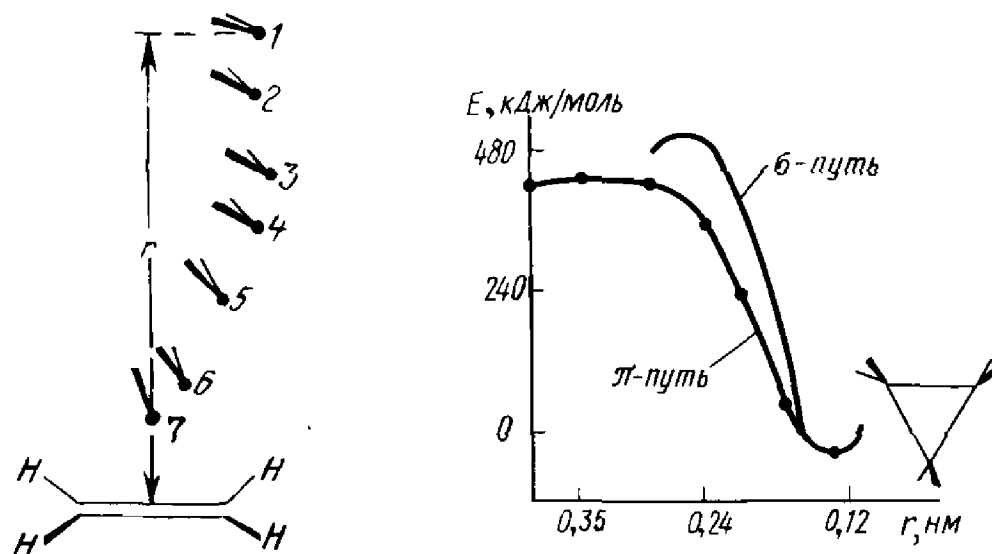
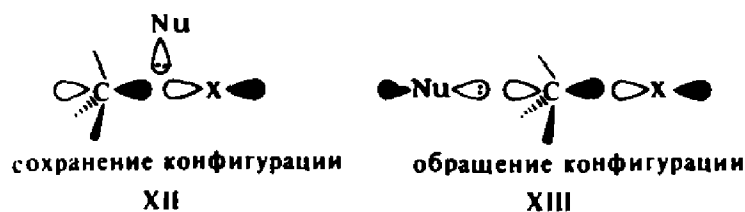
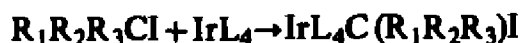


Рис. 13.18. Геометрия сближения и сечение ППЭ реакции присоединения синглетного метилена к этилену (Дьюар, метод MINDO/3): на больших расстояниях доминирует ориентация, отвечающая π -пути; при сближении увеличивается вклад несимметричного σ -пути; за начало отсчета принята энергия циклопропана

ние обеспечивается подходом нуклеофила с противоположной замещаемой группе стороны, что ведет к обращению конфигурации углеродного тетраэдра (XIII) в результате реакции:



Задача 13.10. Пирсон (1970) наблюдал сохранение конфигурации углеродного атома в реакции окислительного присоединения галогензамещенных алкилов к иридиевым комплексам типа IrL_4 с плоскоквадратной структурой:



Объясните этот результат с помощью метода граничных МО.

Литература

Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. — М.: Мир, 1971.

Оригинальное изложение идей принципа сохранения орбитальной симметрии. Основное внимание уделено методу корреляционных диаграмм, приложения которого проиллюстрированы множеством примеров различных типов органических реакций.

Джилкраст Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия. — М.: Мир, 1976.

Более доступное и более наглядное описание применения метода корреляционных диаграмм, правил Циммермана и метода граничных орбиталей. Подробно рассмотрен очень широкий круг перциклических реакций разных типов.

Лер Р., Марчанд А. Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. — М.: Мир, 1976.

Ориентированный на химика-органика задачник по практическому приложению теоретического подхода Вудворда—Хоффмана к анализу перциклических термических и фотохимических реакций. Разбираются главным образом примеры из научно-периодических изданий. Задачи снабжены подробными ответами и указаниями.

Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. — М.: Мир, 1979.

В книге дается детальный анализ обоснования и применения правил симметрии к химическим реакциям. Книга написана достаточно просто и включает большое количество задач и упражнений.

Салем Л. Электроны в химических реакциях. — М.: Мир, 1985.

Изучаются современные представления электронной теории химических реакций, рассматриваются новейшие тенденции развития основных физических идей в приложении к теории строения и реакционной способности молекул.

ГЛАВА 14

МЕТОД МО ДЛЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Твердое тело можно рассматривать как совокупность большого числа атомов, молекул или ионов ($\sim 10^{23}$ моль⁻¹), связанных друг с другом обычными силами межатомного взаимодействия (см. гл. 4). Свойства твердого тела являются коллективными свойствами всей совокупности составляющих его частиц. Твердое тело является в некотором роде «большой молекулой», и подходы к описанию его свойств принципиально не отличаются от рассмотренных в предыдущих главах для молекул. Однако большое число атомов, образующих твердое тело, делает невозможным прямое перенесение на него методов количественного расчета электронных и пространственных характеристик молекул и требует учета упорядоченности структуры твердого тела. В данной главе проиллюстрируем основную схему описания электронного строения твердых тел на примере атомных и молекулярных кристаллов, включающих бесконечное число идентичных атомов или молекул, однородно упакованных в регулярные ряды и плоскости, заполняющие весь объем кристалла. В отличие от такого идеального кристалла реальные кристаллические тела содержат дефекты кристаллической решетки, нарушающие регулярность. Крайним случаем нарушения регулярности является совсем случайное, хаотическое расположение атомов или молекул в твердом теле, какое наблюдается в аморфных твердых телах, как и в жидкостях. В зависимости от степени регулярности расположения атомов или молекул в твердом теле используют и различные модели для описания их строения и свойств.

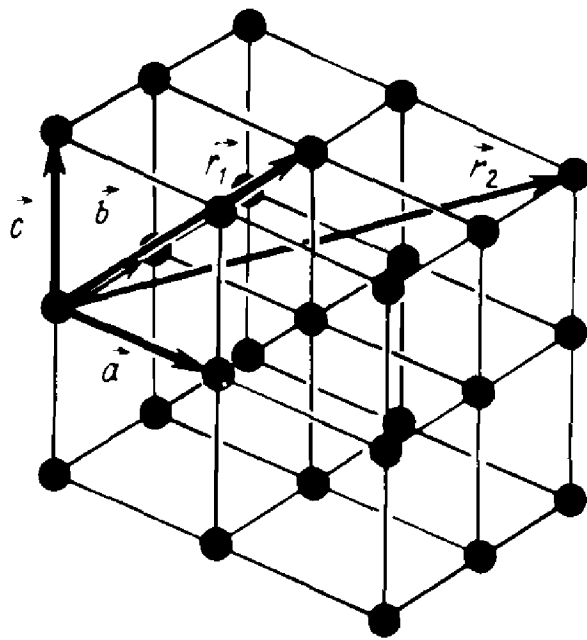


Рис. 14.1. Элементарная ячейка пространственной кристаллической решетки:

$\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ — векторы трансляции с n_1, n_2 и n_3 , соответственно равными 1, 1, 1 и 2, 2, 1

Зонная теория твердых тел основана на модели идеального бесконечного кристалла, в которой не учитываются поверхность образца и различные дефекты. Она дает возможность обобщенного объяснения многих экспериментально наблюдаемых свойств твердого тела в тех случаях, когда отклонения от идеальной структуры малосущественны и определяющую роль играет так называемый дальний порядок.

При учете дефектов, а также при расчете характеристик реального кристалла, для которых важную роль играет ближний порядок, т. е. характер взаимодействия выделенного атома с ближайшими его соседями, прибегают к супермолекулярным, или кла-

стерным, моделям твердого тела.

Зонная теория представляет собой приложение одноэлектронной модели к кристаллам. Она эквивалентна методу МО для молекул. Однако молекулярные орбитали идеального кристалла должны удовлетворять условию так называемой *трансляционной* симметрии, что несколько видоизменяет их характер.

14.1. ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ

В идеальном кристалле всегда можно ввести три *вектора трансляции* $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$ так, что физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке $\vec{r}$ точно воспроизводятся в любой другой точке $\vec{r}'$, удовлетворяющей условию

$$\vec{r} = \vec{r}' + n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad (14.1)$$

где n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа. Совокупность точек $\vec{r}$, определяемая выражением (14.1), при различных n_1, n_2 и n_3 дает кристаллическую решетку, которая является регулярным периодическим расположением точек в пространстве.

Параллелепипед, имеющий в качестве ребер вектора $\vec{a}$, $\vec{b}$ и $\vec{c}$, называется *элементарной ячейкой* (см. рис. 14.1). Перемещение всего кристалла как целого параллельно самому себе, описываемое вектором $\vec{T}$

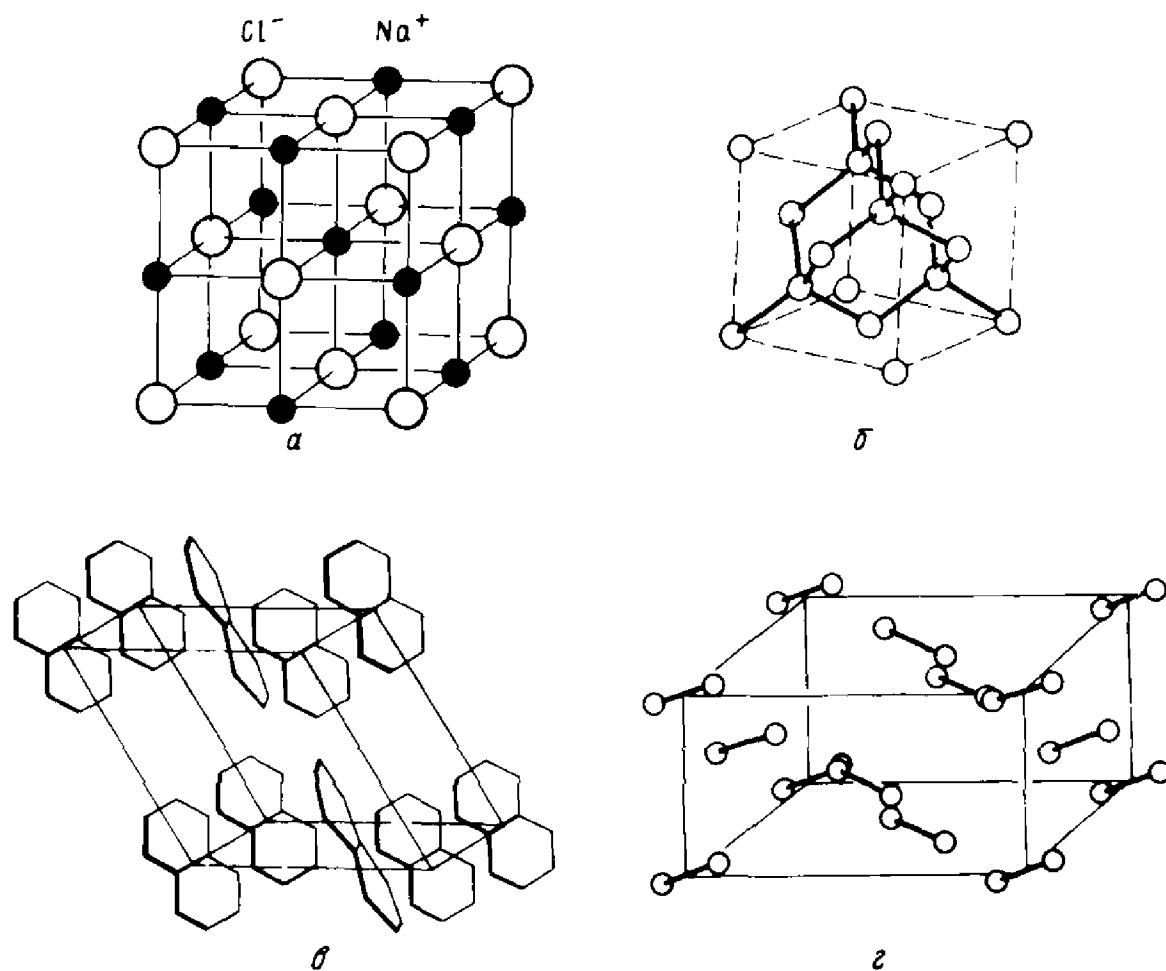


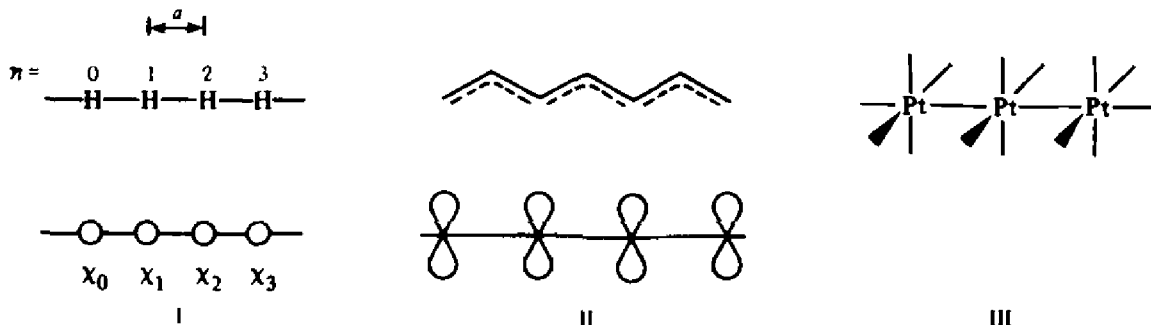
Рис. 14.2. Кристаллические структуры NaCl (а), алмаза (б), нафталина (в) и I₂ (г)

$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}, \quad (14.2)$$

называется *трансляцией*. Вектор трансляции кристаллической решетки связывает любые две точки решетки. Посредством соответствующих операций трансляций элементарной ячейкой можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Такое свойство кристалла названо *трансляционной симметрией*. На рис. 14.2, а—г представлены структуры некоторых атомных и молекулярных кристаллов.

Трансляционная симметрия, как уже отмечалось, предполагает наличие бесконечной протяженности. Естественно, никакие регулярные структуры не являются бесконечными, а при отсутствии бесконечности теряется важное свойство трансляционной симметрии.

Один из способов сохранения трансляционной симметрии конечных систем — наложение *циклических граничных условий* (условия Борна—фон-Кармана). Поясним их существо на простых примерах: цепочки из атомов водорода H (I), полиена (II) без альтернации простых и двойных связей и стопочной цепочки комплекса Pt(CN)₄²⁻, который можно заменить для простоты рассуждений на PtH₄²⁻ (III):



Наложение циклических условий на эти цепочки означает отождествление друг с другом конечных атомов, т. е. изгибание цепочки в окружность большого радиуса и соединение между собой концевых атомов. Последовательность перехода от трехатомной цепочки к окружности большого радиуса и изменения характера МО иллюстрируется рис. 14.3. π -Орбитали полиенов имеют такой же вид симметрии, как орбитали цепочки атомов H на рис. 14.3.

14.2. МО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ

Число узлов в МО увеличивается при возрастании их энергии, т. е. при переходе от низшей связывающей к высшей антисвязывающей МО. При увеличении размеров цикла и числа атомов в цикле число орбиталей увеличивается, и при достаточно большом (бесконечном) числе атомов в цикле эти орбитали столь плотно заполняют пространство между высшей антисвязывающей и низшей связывающей МО, что можно считать весь спектр орбиталей непрерывным, формирующим энергетическую зону.

Обозначим базисные АО атомов H через $\chi_0, \chi_1, \chi_2, \dots$ (см. I).

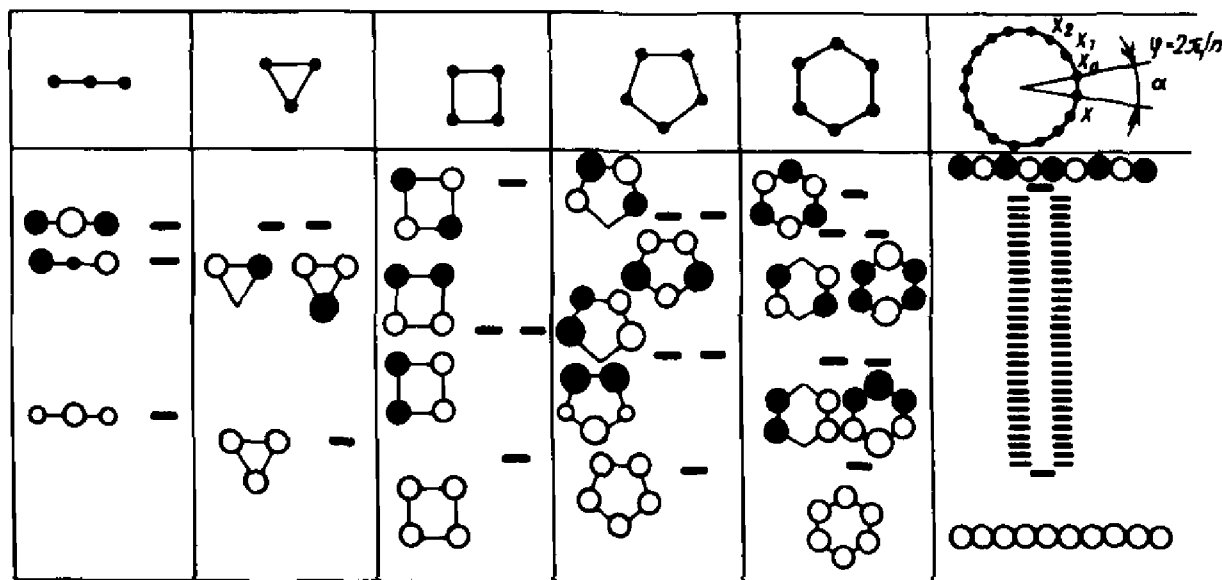


Рис. 14.3. Молекулярные орбитали трехатомной цепочки атомов водорода и циклических систем, состоящих из 3, 4, 5, 6 и бесконечно большого числа атомов водорода

Молекулярные орбитали φ_n всей системы (I) будут являться линейной комбинацией АО χ_n ($n=0, 1, 2, \dots$). Однако трансляционная симметрия, т. е. сдвиг (трансляция) всей цепочки (I) на величину, кратную a , который возвращает систему в эквивалентное исходному состояние, накладывает на волновую функцию дополнительное условие периодичности. Будем искать линейные комбинации АО цепочки (I) в виде симметризованных орбиталей, преобразующихся по неприводимым представлениям группы C_N , как это было описано в гл. 6 (см. разд. 6.4). Все представления группы C_N одномерны, и их число равно N . При этом волновая функция, принадлежащая каждому n -му ($n=1, \dots, N$) неприводимому представлению, при повороте на угол $2\pi/N$ (см. рис. 14.3) умножается на число $\exp[2\pi i(n-1)/N]$.

Такие комбинации, или симметризованные МО, имеют вид

$$\begin{aligned}\varphi_0 &= \frac{1}{\sqrt{N}} (\chi_0 + \chi_1 + \dots + \chi_{N-1}), \\ \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\chi_0 + e^{\frac{2\pi i \cdot 1}{N}} \chi_1 + e^{\frac{2\pi i \cdot 2}{N}} \chi_2 + \dots + e^{\frac{2\pi i \cdot (N-1)}{N}} \chi_{N-1} \right), \\ &\dots \dots \dots \\ \varphi_{N-1} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left(\chi_0 + e^{\frac{2\pi i (N-1) \cdot 1}{N}} \chi_1 + e^{\frac{2\pi i (N-1) \cdot 2}{N}} \chi_2 + \dots + e^{\frac{2\pi i (N-1) \cdot (N-1)}{N}} \chi_{N-1} \right).\end{aligned}\quad (14.3)$$

В более общей форме выражения (14.3) можно переписать как

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i n m}{N}} \chi_m, \quad n=0, 1, 2, \dots, N-1. \quad (14.4)$$

Введем обозначения $k = \frac{2\pi n}{a N}$, где a — параметр решетки I (см. также рис. 14.3); k — так называемый волновой вектор, изменяющийся в пределах $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$.

В этом случае выражение (14.4) можно записать как

$$\varphi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{m=0}^{N-1} e^{ikam} \chi_m. \quad (14.5)$$

Молекулярная орбиталь φ_n , записанная в виде (14.4) или (14.5), называется *блоховской функцией* и обладает трансляционной сим-

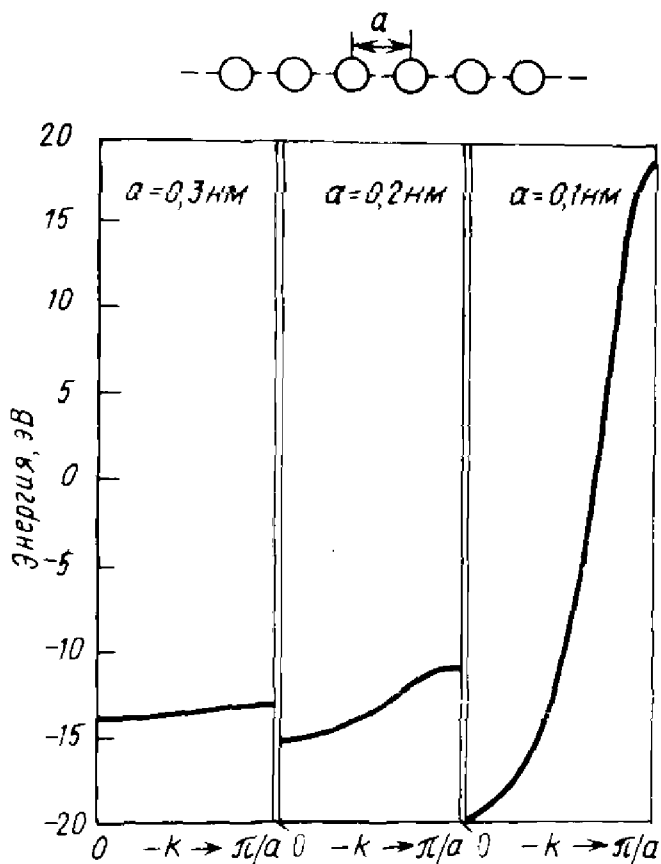


Рис. 14.4. Зависимость $E(k)$ и ширины энергетической зоны от расстояния между соседними атомами N

зоны плотность выше, чем в середине зоны. Для описания зависимости расстояния уровней от k вводят непрерывную функцию $E(k)$ (закон дисперсии), которую называют также *структурой полосы*. Введение этой функции оказалось возможным благодаря предположению о сплошном (непрерывном) заполнении зоны (полосы) энергетическими уровнями.

Разность между высшим и низшим уровнями МО называют *шириной зоны (полосы)*, она характеризует *дисперсию* энергии. Ширина зоны определяется величиной взаимодействия между соседними атомами, которая зависит от интеграла перекрывания АО. Поясним это более подробно. Для двух взаимодействующих вырожденных уровней энергия связывающего и разрыхляющего вновь образуемых уровней определяется формулами (9.10) и (9.11), из которых ясно видно, что расстояние между этими уровнями увеличивается с увеличением интеграла перекрывания между ними. Аналогичная ситуация возникает и при взаимодействии орбиталей цепочки. Только в этом случае формируются не две МО, а целая полоса. Ширина этой полосы определяется степенью взаимодействия АО. Так, рис. 14.4 показывает увеличение ширины зоны при уменьшении расстояния между атомами, т. е. при увеличении перекрывания между их АО. Отметим, что кривая $E(k)$ имеет возрастающий характер при изменении k от 0 до π/a . Рассмотрим

метрией, т. е. сдвиг всей цепочки на величину, кратную a , не меняет функцию φ_n .

При $k=0$ получим полностью связывающую волновую функцию φ_0 , соответствующую самому нижнему энергетическому уровню — дну энергетической зоны. При $k=\frac{\pi}{a}$ имеем полностью антисвязывающую МО $\varphi_{\pi/a}$ (φ_{N-1}), соответствующую самому верхнему энергетическому уровню, т. е. границе энергетической зоны.

Из рис. 14.3 можно заметить, что расстояния между энергетическими уровнями на краях зоны меньше, чем в середине зоны, т. е. плотность уровней (число уровней на единицу энергии) не одинакова по всей зоне: у краев

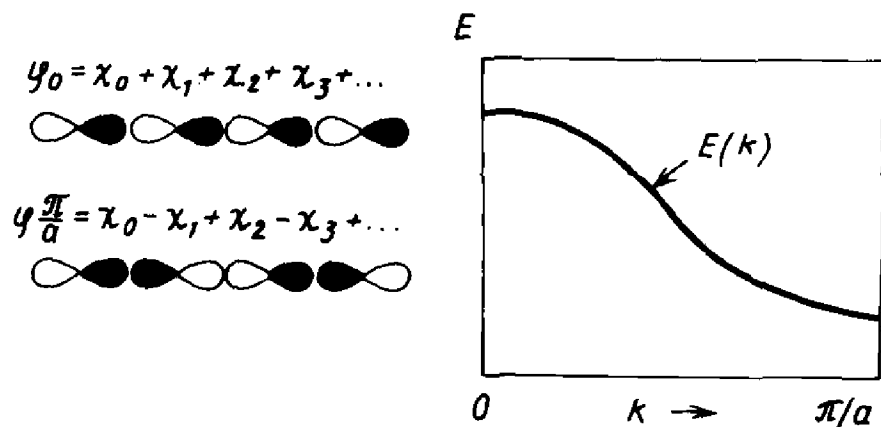


Рис. 14.5. Поведение $E(k)$ для $p_\sigma - p_\sigma$ -орбиталей

теперь случай, когда в качестве χ_μ -АО выступают не s -АО, а p -АО, ориентированные вдоль цепочки. В этом случае, во-первых, связывающая комбинация АО будет соответствовать $k = \frac{\pi}{a}$, а антисвязывающая — $k = 0$:

$$\varphi_{\pi/a} = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \dots, \quad (14.6)$$

$$\varphi_0 = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \dots \quad (14.7)$$

и кривая $E(k)$ будет иметь ниспадающий характер (рис. 14.5).

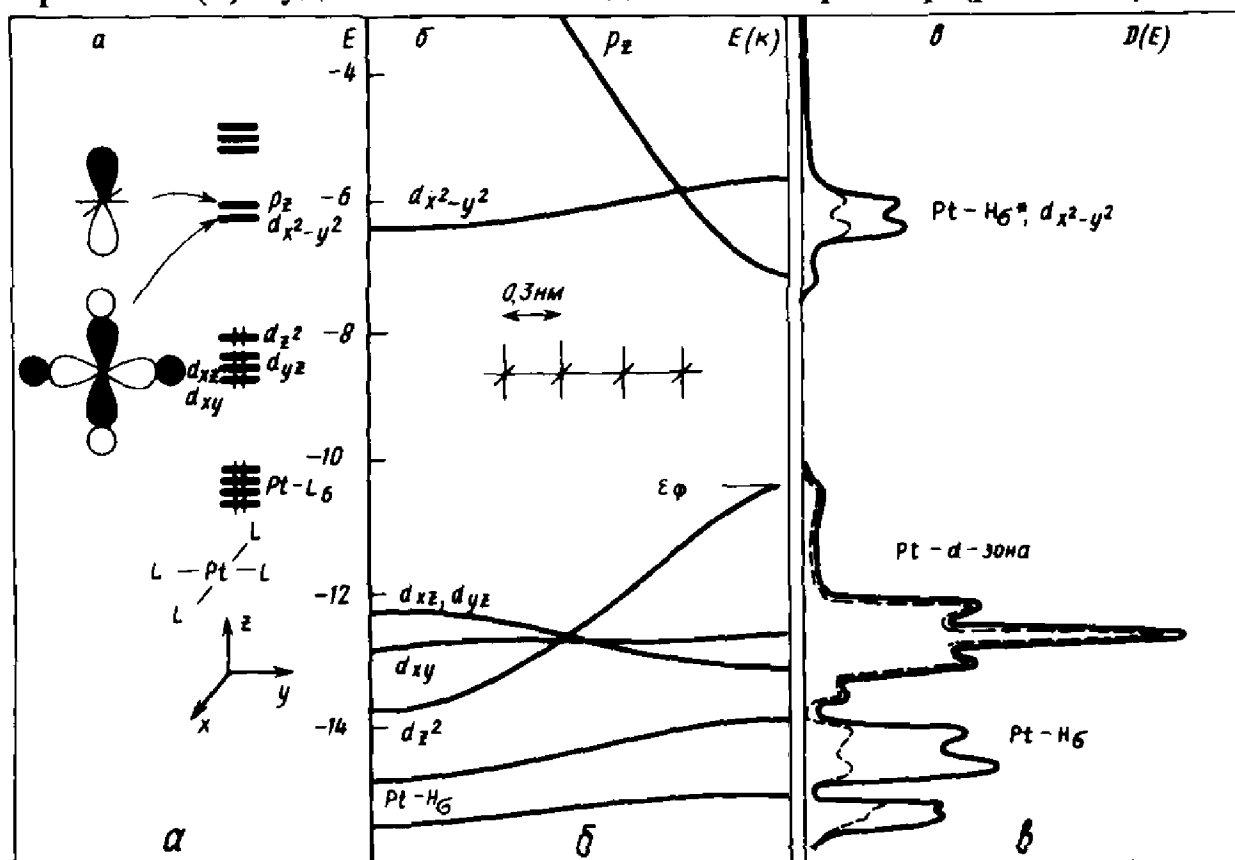


Рис. 14.6. Орбитали фрагмента PtH_4^{2-} (a); структура энергетических полос полимера (III), формируемая орбиталями фрагмента PtH_4^{2-} ; (б) плотность электронных состояний полимера (III) (сплошная кривая) и вклад в нее атомов Pt (штриховая кривая) (в)

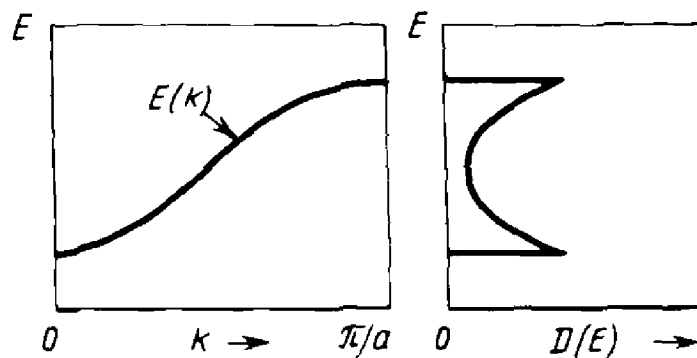


Рис. 14.7. Соотношение между кривыми $E(k)$ и $D(E)$

Рассмотрим теперь цепочку, состоящую из фрагментов PtH_4^{2-} (III). На рис. 14.6, а показаны орбитали фрагмента PtH_4^{2-} , на рис. 14.6, б показана структура энергетических полос $E(k)$ для различных орбиталей фрагментов. Характер поведения $E(k)$ для различных орбиталей фрагмента PtH_4^{2-} существенно различается. Так, кривые $E(k)$ для $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} и d_{xy} -полос являются возрастающими, а для d_{xz} - и d_{yz} — убывающими. Во фрагменте PtH_4^{2-} электронами заполнены все орбитали вплоть до d_{z^2} -орбитали; следовательно, в полимере (III) все энергетические зоны, включая d_{z^2} -зону, будут заполнены электронами. Высшая орбиталь в твердом теле, заполненная электронами, называется *уровнем Ферми* (ε_F). В данном случае уровень Ферми совпадает с верхним краем d_{z^2} -зоны (рис. 14.6, б).

Полоса, в которой отсутствуют энергетические уровни между нижней энергетической зоной, заполненной электронами, и верхней, не заполненной электронами, называется *запрещенной зоной*.

14.3. ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

Для характеристики распределения энергетических уровней в зоне вводят понятие *плотности состояний* $D(E)$, которая определяется как число энергетических уровней $N(E)$, находящихся в интервале между E и $E + dE$:

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE}. \quad (14.8)$$

В общем, $D(E)$ обратно пропорциональна тангенсу угла наклона касательной к кривой $E(k)$, что иллюстрируется рис. 14.7.

Интегрирование $D(E)$ по dE от самого нижнего уровня до уровня Ферми — ε_F дает полное число занятых МО. Умножая

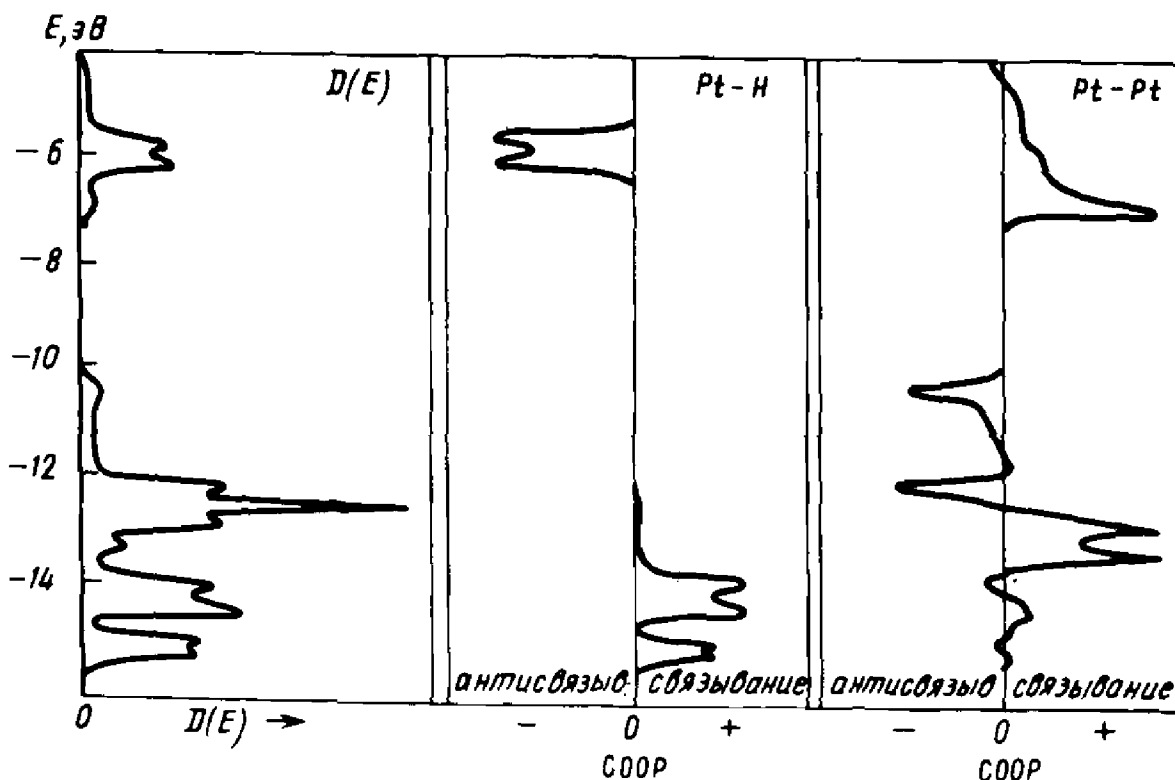


Рис. 14.8. Плотность состояний $D(E)$ и кривые COOP для связей Pt—H и Pt—Pt полимера (III)

это число на два, получаем полное число электронов в данной энергетической зоне. На рис. 14.8 показана суммарная плотность состояний для полимера, состоящего из фрагментов $(PtH_4)^{-2}$. Полная плотность состояний $D(E)$ может быть разложена на локальные плотности состояний, т. е. на вклады отдельных атомов или орбиталей в полную плотность состояний, выделением из всех молекулярных орбиталей, заполненных электронами, соответствующих членов, относящихся к данному атому или орбитали. Так, на рис. 14.10 штриховой линией показана плотность состояний атома марганца.

Химическую связь между двумя атомами, например 1 и 2, характеризует произведение $2c_1c_2S_{12}$ (7.57); суммируя эту величину по всем занятым МО, получаем маллиkenовскую заселенность связи 1—2. Для кристалла предложено ввести (Р. Хоффман) аналогичное понятие — заселенность перекрывания кристаллических орбиталей (COOP) (от англ. — crystal orbital overlap population), которую находят суммированием $2c_\mu c_\nu S_{\mu\nu}$ в рамках одной МО для всех атомов, одинаково расположенных друг по отношению к другу. Проиллюстрируем это на примере цепочки из атомов водорода. Если рассмотреть только все 1, 2-взаимодействия, т. е. взаимодействия между соседними атомами H, то получим кривую 1, 2 для COOP на рис. 14.9. Ясно, что на дне энергетической зоны молекулярная орбиталь полностью связывающая (все $c_\mu > 0$) и, следова-

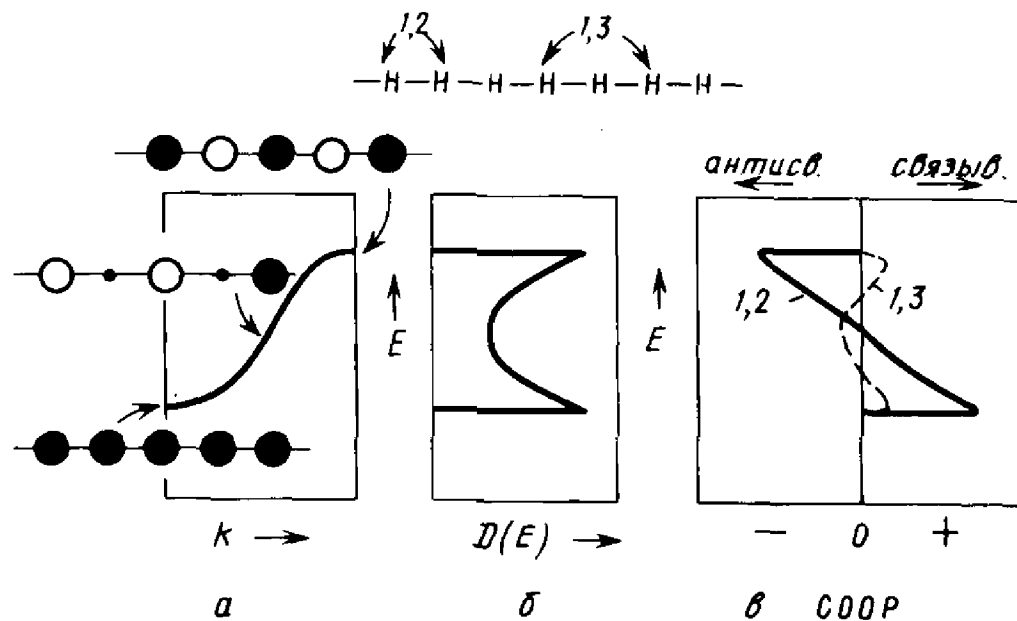


Рис. 14.9. Соотношения между кривыми $E(k)$, $D(E)$ и COOP

тельно, все члены 1, 2-взаимодействия ($c_\mu c_{\mu+1} S_{\mu, \mu+1}$) являются положительными и связывающими. К середине зоны связывающий харак-

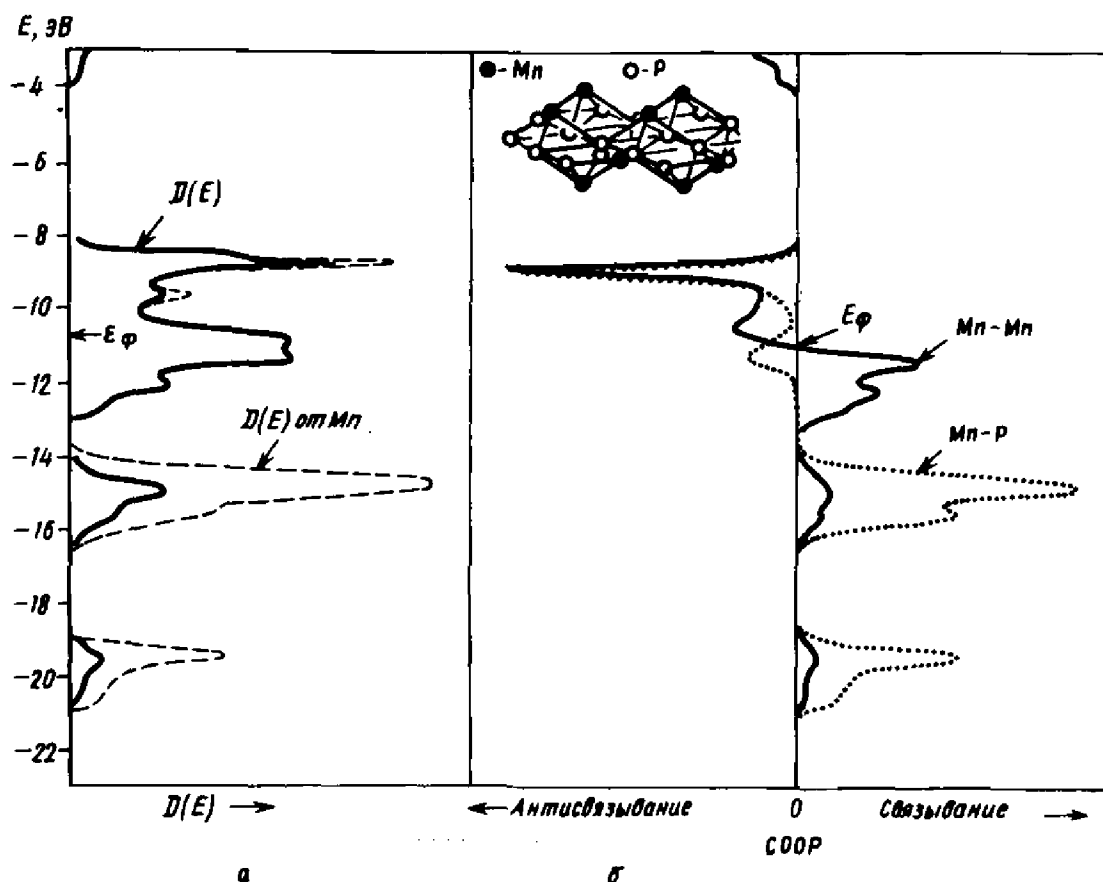


Рис. 14.10. Плотность электронных состояний $D(E)$ (штриховая кривая) (а) и вклад в нее атомов Mn (сплошная кривая) и кривые COOP (б) для кристаллической пленки, состоящей из Mn_2P_2

ктер 1, 2-взаимодействий в МО уменьшается до нуля. К вершине зоны 1,2-взаимодействие становится антисвязывающим. Для 1, 3-взаимодействия на рис. 14.9, в получаем кривую СООР (штриховая), имеющую другой характер, чем кривая СООР для 1, 2-взаимодействий. Ее амплитуда значительно меньше, так как интеграл перекрывания для 1, 3-взаимодействия значительно меньше, чем для 1, 2-взаимодействия.

Таким образом, положительные области кривых СООР характеризуют связывание, а отрицательные — антисвязывание в твердом теле. Амплитуда этих кривых зависит от числа состояний в энергетическом интервале, интеграла перекрывания и соответствующих коэффициентов в МО. Интеграл от СООР до уровня Ферми дает полную маллиkenовскую заселенность данной связи.

На рис. 14.8 представлены кривые СООР для связей Pt—H и Pt—Pt в полимере (III). Из этого рисунка хорошо видны связывающие и антисвязывающие области кривой СООР.

До сих пор рассматривалось образование энергетических зон из орбиталей мономерных единиц в полимерах. Аналогично происходит образование энергетических зон и в трехмерных кристаллах. Например, на рис. 14.10 представлены плотность электронных состояний и СООР для пленки, состоящей из $Mn_2P_2^{2-}$ со структурой, показанной в верхней части рис. 14.10.

Литература

Левин А. А. Введение в квантовую химию твердого тела. — М.: Химия, 1974.

Теория химической связи в твердых телах рассматривается с позиций квантовой химии, прослеживаются аналогии между химической связью в молекулах и твердых телах.

Р. Хоффман. Строение твердых тел и поверхностей. — М.: Мир, 1990.

Книга посвящена молекулярно-орбитальному представлению проблемы строения и свойств твердого тела. Показано, как терминология и язык, принятые в физике твердого тела, смыкаются с концепциями теоретической химии.

УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ

Глава 1

- 1.2. Использовать разложение Тейлора для $\exp u$, где $u = \left(-\frac{d}{dx}\right)$.
- 1.7. Функцию необходимо искать в виде $\varphi = A \sin(Bx + C)$.
- 1.8. Воспользоваться формулой (2.51).
- 1.9. Найти коммутатор $\{v, V(r)\}$.

Глава 2

- 2.1. Воспользоваться правилами дифференцирования сложной функции.
- 2.7. Необходимо показать, что $V(1s) \neq E_1(1s)$; $T(1s) \neq E_2(1s)$; $(1s)$ -обозначение $1s$ -АО атома водорода.

Глава 3

- 3.3. Функцию можно переписать в виде

$\Psi = N \sum (-1)^P P[\Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n)]$, где N — нормировочный множитель; P — оператор перестановки, применение которого к волновой функции означает обмен координатами двух электронов и умножение на ± 1 в зависимости от четности перестановки.

- 3.4. Учесть только $1s$ - и $2s$ -АО лития.

3.5. Кулоновский и обменный интегралы в атомах всегда положительны. Воспользоваться очевидным соотношением $|\Psi_A(1) \Psi_A(2) - \Psi_B(1) \Psi_B(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \geq 0$.

3.6. Необходимо вычислить константы экранирования S для нейтрального атома и катиона и воспользоваться соотношением (3.51).

3.8. Чтобы найти потенциал ионизации $3d$ -электрона, необходимо из энергии атома без двух $4s$ -электронов вычесть энергию атома без двух $4s$ -электронов и одного $3d$ -электрона.

- 3.9. Доказать коммутацию операторов.

3.10. $\langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{n^3 a_0^3} \frac{1}{(l+1)(l+\frac{1}{2})l}$, где n, l — квантовые числа.

- 3.16. Для конфигурации d^2 возможны термы $^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$.

3.19. Основная конфигурация (p^2) имеет термы — $^1D, ^3P, ^1S$. При возбуждении возникает конфигурация неэквивалентных электронов (pd) , термы которой ^1P и ^3P .

Глава 4

4.1. Доказательство провести, основываясь на приближении Борна—Оппенгеймера.

4.2. В молекуле азота предположить, что $1s$ - и $2s$ -электроны не участвуют в образовании связи. Для LiH учесть только $1s$ -АО водорода и $2s$ -АО атома лития.

4.5. Интегралы T_{11} , V_{11}^* и $(11|11)$ вычисляются в сферической системе координат, а S_{12} — в эллиптической системе.

4.12. В качестве параметра выбрать A .

Глава 6

6.4. Рассмотрите угловые части валентных функций p -АО (табл. 2.4) и учтите соотношения между сферическими и декартовыми координатами $r \cos \theta = z$ и т. д.

6.7. Найти интеграл $\int \varphi_i \varphi_j d\tau$.

Глава 7

7.1. Необходимо построить матрицу S^{-1} , которая находится из условия $S^{-1}S = I$, где I — единичная матрица.

7.2. Учесть формулу (7.54), а также то, что $\varepsilon_i = \int \varphi_i^* H \varphi_i d\tau$, где $\varphi_i = \sum c_{i\mu} \chi_\mu$.

7.3. Для нахождения $S_{\mu\nu}$ воспользоваться формулой (4.125), а для $F_{\mu\nu}$ — (7.51).

В условия нормировки волновой функции в методе РМХ входит интеграл перекрытия (в отличие от π -электронных методов). Это приводит к тому, что коэффициенты $c_{i\mu}$ могут быть больше 1.

Глава 8

8.1. Для аллильной системы $c_1 = \pm c_3$; для циклобутадиена $c_1 = \pm c_2 = \pm c_3 = \pm c_4$.

8.3. В секулярном уравнении для мебиусовского циклобутадиена недиагональным матричным элементам для орбиталей с обращенными фазами приписать значения -1 .

8.5. $c_2 = \pm c_6$; $c_3 = \pm c_5$.

8.7. Построить для АУ секулярный детерминант. Для АУ, содержащего N атомов, пронумеровать от 1 до n все меченые атомы и от $n+1$ до N все немеченые. Для простоты положить $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_N = 0$. Воспользоваться тем, что при умножении любого ряда детерминанта на -1 детерминант также умножается на -1 .

8.10. Учесть, что первичной стадией реакции является атака Br^+ .

Глава 9

9.1. Рассмотрите соотношение (1.85) и представьте матричные элементы $H'_{\mu\nu}$ в базисе АО, полагая, как в расширенном методе Хюккеля, что $H'_{\mu\nu} = k S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})$. При вычислении дискриминанта квадратного уравнения (9.6) следует вос-

пользоваться приближенным соотношением $(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x - \dots$. Соотношения

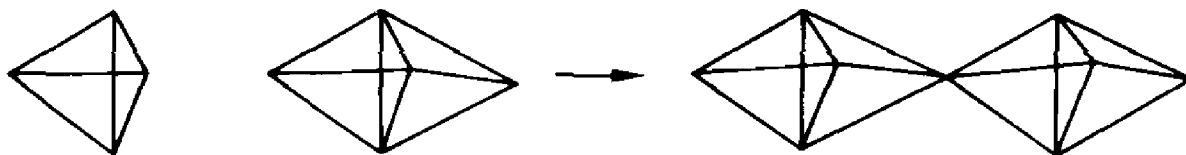
(9.7), (9.8) можно получить также, пользуясь выражением (1.85) для поправки теории возмущений второго порядка, так как для невырожденного взаимодействия поправка первого порядка равна нулю.

9.2. Воспользуйтесь МО двухатомных гомоядерных молекул (см. разд. 4.6) для реконструкционного анализа МО AX_2 . При преобразованиях целесообразно воспользоваться приближенным соотношением $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$. Примером прямого численного расчета является вычисление коэффициентов при АО в молекуле формальдегида (см. разд. 8.6 и 8.8).

9.8. Рассмотрите расщепление уровней орбиталей аннуленовых циклов при их сближении на расстояние, соответствующее сэндвичевой структуре, а затем произведите диаграмму орбитальных взаимодействий с валентными орбиталями центрального атома.

9.9. Для пирамидальной нидо-структуры, включающей n вершин, из $2n+4$ скелетных электронов $2(n-1)$ электрона образуют внутрициклические σ -связи базального цикла, а 2 электрона заняты на экзоциклической связи (в электронной паре) апикальной группы. Подсчитайте число электронов, связывающих указанные фрагменты.

9.10. Рассчитайте образование сдвоенной бипирамиды, используя фрагментацию



Нидо-структуры имеют высшие занятые МО a_1 - или e -типа, донирующие электроны на валентные МО клосо-структур. Для общего вывода правил см.: D. Mingos. Accounts Chem. Res., v. 17, p. 311—319 (1984) Polyhedral Skeletal Electron Pair Approach.

Глава 10

10.3. Для ответа на вопрос достаточно рассмотреть корреляционную диаграмму для соответствующих структур AN_5^- .

10.5. Орбитали p_x , p_y и p_z преобразуются при повороте системы координат как единичные векторы.

10.8. Использовать условие ортонормированности (10.17).

10.9. Гибридные АО кислорода, участвующие в образовании ОН-связей, эквивалентны, т. е. $\mu_1 \approx \mu_2$. Кроме того, можно считать эквивалентными орбитали неподеленных пар. Учесть условие ортогональности и нормировки МО.

10.12. Конфигурация электронных пар вокруг атома Re соответствует квадратной антипризме.

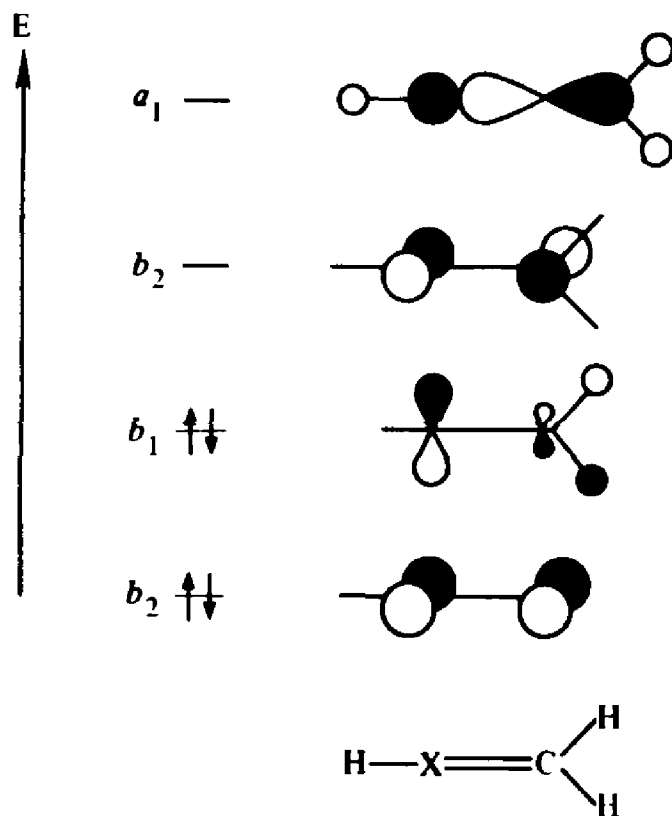
Глава 11

11.5. Конфигурацию комплексов составлять из первичных групп так, чтобы число групп типа (II) было максимальным.

11.6. В кристаллическом состоянии координационный узел имеет трансоктаэдрическое строение $[Ti(H_2O)_4Cl_2]^{3+}$ $10Dq \approx 20\,000\text{ см}^{-1}$, $10Dq_{Cl} < 10Dq_{H_2O}$ согласно (11.10). Необходимо воспользоваться рис. 11.4.

11.7. Вычислить диаграмму расщепления уровней d -орбиталей в поле сплюснутого тетраэдра, пользуясь аддитивной схемой. Рассмотреть электронные переходы в конфигурации d^9 .

12.1. Пользуясь теорией орбитальных взаимодействий, постройте из групповых орбиталей CH_2 и $\text{XH}(\text{CH})$ МО молекулы $\text{CH}_2=\text{XH}$. Следует учесть, что высшая занятая МО b_1 -типа промежуточной C_{2v} -структуры X, являющаяся орбиталью неподеленной пары электронов, при деформации в менее симметричную C_s -структуру IX взаимодействует не с нижней свободной π^* -МО b_2 -типа (отсутствие перекрывания при смещении X—H), а со следующей свободной σ -МО a_1 -типа:

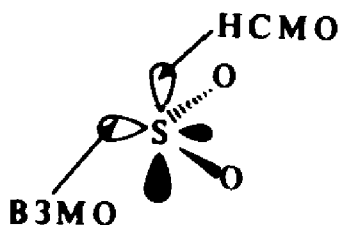


12.2. Воспользуйтесь орбитальными диаграммами на рис. 10.5 и 12.8 и соотношением (6.18). Рассмотрите формы нормальных колебаний плоской AX_4 -формы.

12.3. Воспользуйтесь приближением теории кристаллического поля для определения порядка энергетических уровней d -орбиталей. Низкоспиновые d^6 -комплексы типа $\text{Cr}(\text{CO})_5$ в D_{3h} -форме подвержены действию эффекта Яна—Теллера первого порядка, а низкоспиновые d^8 -комплексы типа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — эффекту Яна—Теллера второго порядка.

Глава 13

13.1. SO_2 имеет у атома серы заполненную и вакантную орбитали, пригодные для связывания с другими атомами:



13.3. Следует учесть взаимодействие π -орбиталей двойных связей с d_{yz} -, d_{xz} -орбиталями иона переходного металла.

13.4. Учесть симметрию d -орбиталей металла.

13.8. Рассчитать МО формальديмина с параметрами Стрейтвизера. При учете кулоновских членов положить

$$D=1; \gamma_{\mu\nu} = \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}; r=0,22 \text{ нм}; \gamma_{\text{СС}}=\gamma_{\text{СN}}=\gamma_{\text{NN}}.$$

13.10. ВЗМО иридиевого комплекса — d_{xz} -орбиталь.

ОТВЕТЫ И РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Глава 1

1.1. e^x при $-\infty < x \leq 0$; $X^n e^{-x}$ при любом x ; $\sin x e^{-x}$ при любом x . Функция e^x не отвечает требованию конечности.

1.2. a, b, v, z, e .

1.3. $i \frac{d}{dy}$ — самосопряженный; $\frac{d}{dy}$ — несамопряженный оператор.

1.4. $L_1 L_2 (\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) = L_1 (\alpha_1 L_2 f_1 + \alpha_2 L_2 f_2) = \alpha_1 L_1 L_2 f_1 + \alpha_2 L_1 L_2 f_2$.

$$1.5. \left[\frac{d^2}{dx^2}, e^{-ax} - \frac{1}{x^n} \right] = 2 \left(n \frac{1}{x^{n+1}} - a e^{-ax} \right) \frac{d}{dx} + a^2 e^{-ax} - n(n+1) \frac{1}{x^{n+2}}.$$

1.6. $H\Psi_1 = E_1\Psi_1$, $H\Psi_2 = E_2\Psi_2$; $H(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1 H\Psi_1 + c_2 H\Psi_2 = c_1 E_1\Psi_1 + c_2 E_2\Psi_2$.

Если бы комбинация Ψ_1 и Ψ_2 была собственной функцией H , то $H(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = E(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1 E\Psi_1 + c_2 E\Psi_2$. Линейная комбинация будет являться собственной функцией H только при $E_1 = E_2$.

$$1.7. \varphi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x; E_n = -\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \text{ где } n=1, 2, 3, \dots \infty.$$

$$1.8. \langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{2n(2z)^{n-1}}; \langle r^2 \rangle = \frac{(2n+1)(2n+2)}{(2z)^{n+2}};$$

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{(2n-1)2n(2z)^{n-2}}; \langle r \rangle = \frac{2n+1}{(2z)^{n+1}}.$$

1.9. Можно.

$$1.10. E(c) = \int e^{-cr^2} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] e^{-cr^2} r^2 dr = \frac{3c}{2} - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{c}; \frac{dE}{dc} = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{c}} = 0;$$

$$\Psi = e^{-\frac{8}{9\pi} r^2}; c = \frac{8}{9\pi}.$$

Глава 2

$$2.1. \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \text{ Из (2.3) имеем}$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}; \theta = \arccos \left[z (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \right]; \varphi = \arctg \frac{y}{x}.$$

$$\text{Тогда } \frac{\partial r}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi; \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r}; \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta}$$

$$\text{и } \frac{\partial}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{r \sin \theta} \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Аналогичным образом можно получить $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$ и $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$.

$$2.2. P_0^0(\cos \theta) = 1; P_1^0(\cos \theta) = \cos \theta; P_1^1(\cos \theta) = P_1^{-1}(\cos \theta) = \sin \theta;$$

$$P_2^0(\cos \theta) = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}.$$

$$2.6. \langle r^2 \rangle = 3a_0^2.$$

$$2.8. \langle T \rangle = \frac{e^2}{2a_0}; \langle V \rangle = -\frac{e^2}{a_0}.$$

$$2.9. L_x L_y = -\hbar^2 \left[z \left(x \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - z \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} \right) - y \left(x \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} - z \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} \right) \right],$$

$$L_y L_x = -\hbar^2 \left[x \left(\frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} - y \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - z \left(z \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - y \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \right) \right].$$

$$\text{Следовательно, } [L_x L_y] = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar L_z.$$

Аналогичным образом доказываются и другие равенства.

Глава 3

3.2. $\psi, \varepsilon, \delta$ — полностью симметричные,

b — антисимметричная,

a — функция, не обладающая симметрией (функция общего вида).

$$\text{Симметричная комбинация } \frac{1}{\sqrt{2}} [f(1)g(2) + f(2)g(1)] \alpha(1)\alpha(2).$$

$$\text{Антисимметричная комбинация } \frac{1}{\sqrt{2}} [f(1)g(2) - f(2)g(1)] \alpha(1)\alpha(2).$$

3.3. Число возможных перестановок равно $n!$. Из условия нормировки с учетом ортонормированности функций Ψ_i имеем $N^2 n! = 1$; $N = (n!)^{-1/2}$.

$$3.4. \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\Psi_1(1)\alpha(1) \Psi_1(2)\beta(2) \Psi_2(3)\alpha(3)|,$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\Psi_1(1)\alpha(1) \Psi_1(2)\beta(2) \Psi_2(3)\beta(3)|,$$

$$\Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\Psi_1(1)\alpha(1) \Psi_2(2)\alpha(2) \Psi_2(3)\beta(3)|,$$

$$\Psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3!}} |\Psi_1(1)\beta(1) \Psi_2(2)\alpha(2) \Psi_2(3)\beta(3)|.$$

3.5. Докажем, что $K_{ij} \leq J_{ij}$. Так как $[\Psi_i(1)\Psi_j(2) - \Psi_k(1)\Psi_l(2)]^2 \frac{1}{r_2} \geq 0$, то, интегрируя

это неравенство по пространству электронов 1 и 2, получаем, что результирующий интеграл больше или равен нулю. Это, в свою очередь, дает соотношение

$$(ii|jj) + (kk|ll) \geq (ik|jl) + (ki|lj).$$

Условие $K_{ij} < J_{ij}$ — частный случай при $l=i, k=j$.

Теперь несложно показать, что $(ij|ij)(ik|ik) \geq (ik|jl)^2$, а также что $(ij|ij)(ik|ik) \geq (ik|ij)^2$. Это, в свою очередь, доказывает последнее из неравенств

$$J_{ii} + J_{jj} \geq J_{ij}^2$$

3.6. $J_{Na} = 7,314$ эВ; $J_K = 4,808$ эВ; $J_{Na}^{эксп} = 5,138$ эВ; $J_K^{эксп} = 4,339$ эВ.

3.7.

Атом	Потенциал ионизации (эВ)	
	по Слэтеру	эксперимент
S	15,10	10,36
Se	23,21	9,75
Te	19,86	9,01

3.8.

Атом	J_1	J_{3d}	J_1 (экспер.)
Fe	11,24	25,05	7,89
Ni	13,36	28,94	7,69
Zn	15,65	32,44	9,39

3.10. Для атома водорода константа спин-орбитального взаимодействия

$$A(r) = -\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} = -\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{e^2}{r} \right) = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r^3}.$$

Для p -состояния

$$\bar{A} = \int \Psi_{2p}^* A(r) \Psi_{2p} d\tau = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \langle r^{-3} \rangle_{2p}$$

Воспользовавшись указанием к задаче, имеем

$$E_{so} = \frac{1}{2} \bar{A} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ},$$

$$J = \frac{1}{2}, L = 1, S = \frac{1}{2}, n = 2.$$

3.11. Атом Mg P S Cl

Терм $^1S_0$ $^4S_{3/2}$ $^3P_2$ $^2P_{3/2}$

3.12. $^1D, ^3P, ^1S$.

3.15. Терму ^5D соответствуют уровни $^5D_4, ^5D_3, ^5D_2, ^5D_1, ^5D_0$. Слабое магнитное поле (а поле 10^3 Гс является слабым; см. задачу 3.20) расщепит первые четыре уровня соответственно на 9, 7, 5, 3 эквидистантных уровней (терм $^5D_0$ не расщепится) с расстоянием между ними, равным $\beta_M g B$. Так как $L=S=2$, то $g=3/2$ для всех термов

и расщепление в магнитном поле равно $\frac{3}{2} \beta_M B = 0,9 \cdot 10^{-5}$ эВ.

3.16. Диаграмма уровней представлена на рис. 15.1.

3.17. Четыре полосы.

3.18. $h\nu = h\nu_0 + \beta_M B (g_2 M_{J_2} - g_1 M_{J_1})$. Необходимо вычислить выражение в скобках для различных переходов и расположить в порядке возрастания энергии.

3.19. Нормальный эффект Зеемана проявится для переходов $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ и $^1P_1 \rightarrow ^1D_2$.

Аномальный эффект для атома углерода проявляться не будет.

3.20. $E_{^3P_{3/2}} - E_{^3P_{1/2}} \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$ эВ, $E_{\text{вз}} = \beta_M g B M_J < 1,5 \cdot 10^{-5}$ эВ; $B < 10^3$ Гс.

$$\beta_M B$$

3.21. Частота перехода равна $\nu = \nu_0 + \frac{\beta_M B}{h} (M_{L_2} - M_{L_1})$, так как $g=1$ (см. задачу 3.18). Используя правила отбора $\Delta M_L = 0, \pm 1$ (что следует из условия неизменности

$$\beta_M B$$

мультиплетности при переходе терма $^1D_2$ в терм $^1F_3$), получим три частоты: $\nu_0 - \frac{\beta_M B}{h}$,

$$\beta_M B$$

$\nu_0, \nu_0 + \frac{\beta_M B}{h}$. 15 возможных переходов можно разбить на три группы с соответствующей частотой.

3.22. В спектре будут наблюдаться три линии.

Глава 4

$$\begin{aligned} 4.2. \Psi_{N_2} = & |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| - |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| - \\ & - |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| - |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| + \\ & + |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| - |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| + \\ & + |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}| - |\bar{p}_{z1} \bar{p}_{z2} \bar{p}_{x1} \bar{p}_{x2} \bar{p}_{y1} \bar{p}_{y2}|; \end{aligned}$$

$\Psi_{LH} = a \{ |2s \bar{1}s| - |\bar{2}s 1s| \} + b |1s \bar{1}s| + c |2s \bar{2}s|$; a, b, c находят из условия минимума энергии.

4.4. Полную энергию в методе Рутаана можно представить в виде

$$E = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right].$$

Подставляя вместо $P_{\mu\nu}$ выражение (4.67) и минимизируя по коэффициентам $c_{i\mu}$ выражение для полной энергии, легко получить уравнения Рутаана (4.62).

4.6. Метод ВС.

Ψ_A	Ψ_B	
	разрешенные комбинации	запрещенные комбинации
s	s, p_x, d_{x^2}	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{y^2-z^2}$
p_x	s, p_x, d_{x^2}	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{y^2-z^2}$
p_y	p_y, d_{xy}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2}, d_{y^2-z^2}$
d_{xy}	p_y, d_{xy}	$s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2}, d_{y^2-z^2}$
d_{x^2}	s, p_x, d_{x^2}	$p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{y^2-z^2}$
$d_{y^2-z^2}$	$d_{y^2-z^2}$	$s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$

4.9. а) $D_e^{Li2} > D_e^{Li2^+}$; б) $D_e^{O2} > D_e^{O2^+}$; в) $D_e^{O2} > D_e^{O2^-}$; г) $D_e^{N2^+} < D_e^{N2^-}$; д) $D_e^{F2} < D_e^{F2^+}$.

$$4.10. \Psi^{MO} = |(\sigma_g 2s)(\sigma_g 2s)(\sigma_u^* 2s)(\sigma_u^* 2s)(\pi_u 2p_x)(\pi_u 2p_x) \times \\ \times (\pi_u 2p_y)(\pi_u 2p_y)(\sigma_g 2p_z)(\sigma_g 2p_z)(\pi_g^* 2p_x)(\pi_g^* 2p_x)(\pi_g^* 2p_y)(\pi_g^* 2p_y)|.$$

$$\Psi^{BC} = (|p_{z1}\bar{p}_{z2}| - |\bar{p}_{z1}p_{z2}|).$$

$$4.11. \text{ а) } \frac{\partial E}{\partial Z} = \langle \Psi_n | \frac{\partial}{\partial Z} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n | -\frac{e^2}{r} | \Psi_n \rangle = \frac{V(r)}{Z};$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{2a_0} \right) \text{ и } \bar{V}(r) = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{e^2}{a_0} \right).$$

$$\text{б) } \frac{\partial E_n}{\partial m_e} = \langle \Psi | \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \Psi \rangle; \frac{\partial E_n}{\partial m_e} = -\frac{Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n} \frac{e^4 m_e}{2n^2 \hbar^2}, \text{ или } \bar{T} = -E.$$

$$4.12. \frac{\partial E}{\partial A} = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial A} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial U}{\partial A} | \Psi \rangle; \frac{\partial E}{\partial A} = -\left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]; \frac{\partial U}{\partial A} = \frac{\bar{U}}{A}.$$

$$\text{Тогда } \bar{U} = -A \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]; \bar{T} = E - \bar{U} \text{ и}$$

$$\bar{T} = \frac{A \alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Глава 6

6.3. а) C_s ; б) C_s ; в) D_{3h} ; г) T_d ; д) C_{3v} ; е) C_{2v} ; ж) D_{2h} ; з) D_{4h} ; и) D_{5h} ;
к) D_{3h} ; л) O_h ; м) C_{2v} ; н) C_{4v} ; о) S_8 .

6.5. См. табл. 6.3.

$$6.6. \varphi_1 = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4); \varphi_2 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2 - s_3 + s_4); \varphi_3 = \frac{1}{2}(-s_1 - s_2 + s_3 + s_4);$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}(s_1 - s_2 + s_3 - s_4).$$

Глава 7

7.1. Обозначим через $\bar{S}_{ij}$ элементы матрицы S^{-1} , условие (7.6) для $N=2$ можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} \bar{S}_{11} & \bar{S}_{12} \\ \bar{S}_{12} & \bar{S}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Отсюда $\bar{S}_{11} = \frac{S_{22}}{\Delta}$, $\bar{S}_{12} = -\frac{S_{12}}{\Delta}$, $\bar{S}_{22} = \frac{S_{11}}{\Delta}$, где

$$\Delta = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{22} \end{vmatrix} = S_{11}S_{22} - S_{12}^2.$$

Обозначая через $\tilde{S}_{ij}$ элементы $S^{-1/2}$, имеем

$$\begin{pmatrix} \tilde{S}_{11} & \tilde{S}_{12} \\ \tilde{S}_{12} & \tilde{S}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{S}_{11} & \tilde{S}_{12} \\ \tilde{S}_{12} & \tilde{S}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{S}_{11} & \tilde{S}_{12} \\ \tilde{S}_{12} & \tilde{S}_{22} \end{pmatrix}.$$

Следовательно, $\tilde{S}_{11} = \tilde{S}_{22}$; $\tilde{S}_{11}^2 + \tilde{S}_{12}^2 = \frac{1}{\Delta}$; $2\tilde{S}_{11}\tilde{S}_{12} = -\frac{S_{12}}{\Delta}$.

Теперь можно получить явный вид $\tilde{S}_{11}$ и $\tilde{S}_{12}$; ортогонализированные атомные орбитали λ_1 и λ_2 соответственно равны $\lambda_1 = \varphi_1\tilde{S}_{11} + \varphi_2\tilde{S}_{12}$; $\lambda_2 = \varphi_1\tilde{S}_{12} + \varphi_2\tilde{S}_{22}$.

7.3. $S_{11} = 1$; $S_{12} = 0,5610$; $\varepsilon_1 = -22,0288$ эВ; $\varepsilon_2 = 0,0038$ эВ.

Тогда $\varphi_1 = 0,3666\chi_1 + 0,7472\chi_2$; $\varphi_2 = -1,1511\chi_1 + 0,9492\chi_2$; $E = 2\varepsilon_1 = -44,0578$ эВ.

Глава 8

8.1. Для циклобутана

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4;$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{1}{2}\chi_2 - \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4;$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 - \frac{1}{2}\chi_3 + \frac{1}{2}\chi_4;$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{1}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 - \frac{1}{2}\chi_4.$$

Учитывая свойства вырожденных МО, построить φ_2 и φ_3 с узлами на атомах. МО аллильной системы см. (8.26).

8.3. Секулярное уравнение имеет вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & -1 \\ 1 & 0 & -1 & x \end{vmatrix} = 0,$$

откуда $x_{1,2} = \sqrt{2}$; $x_{3,4} = -\sqrt{2}$. Найдите вид МО.

8.4. Энергия прямоугольной структуры $E = 4\alpha + 8,08\beta$, энергия квадратной структуры равна $4\alpha + 4\beta$. Уровни энергии прямоугольника $\varepsilon_{1,4} = \alpha \pm 4\beta$, $\varepsilon_{2,3} = \alpha \pm 0,04\beta$.

8.5. $x_1 = -2,107$; $x_2 = -1,167$; $x_3 = -1$; $x_4 = 0,841$; $x_5 = 1$; $x_6 = 1,934$.

$$\varphi_1 = 0,521\chi_1 + 0,419\chi_2 + 0,361\chi_3 + 0,343\chi_4 + 0,361\chi_5 + 0,419\chi_6;$$

$$\varphi_2 = 0,571\chi_1 + 0,191\chi_2 - 0,349\chi_3 - 0,598\chi_4 - 0,349\chi_5 + 0,191\chi_6;$$

$$\varphi_3 = 0,500\chi_2 + 0,500\chi_3 - 0,500\chi_5 - 0,500\chi_6;$$

$$\varphi_4 = 0,546\chi_1 - 0,366\chi_2 - 0,238\chi_3 + 0,566\chi_4 - 0,238\chi_5 - 0,366\chi_6;$$

$$\varphi_5 = 0,500\chi_2 - 0,500\chi_3 + 0,500\chi_5 - 0,500\chi_6;$$

$$\varphi_6 = 0,323\chi_1 - 0,393\chi_2 + 0,437\chi_3 - 0,452\chi_4 + 0,437\chi_5 - 0,393\chi_6.$$

8.7. Детерминант для АУ запишется в виде

$$\det(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \begin{matrix} n \\ N-n \end{matrix} \left\{ \begin{array}{l} -\varepsilon \quad 0 \quad 0 \dots 0 \quad \beta_{1,n+1} \dots \beta_{1,N} \\ 0 \quad -\varepsilon \quad 0 \dots 0 \quad \beta_{2,n+1} \dots \beta_{2,N} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \dots \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ 0 \quad 0 \quad 0 \dots -\varepsilon \quad \beta_{n,n+1} \dots \beta_{n,N} \\ \beta_{1,n+1} \dots \dots \dots \beta_{n+1,n+1} \quad -\varepsilon \dots 0 \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \dots \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \beta_{1,N} \dots \dots \dots \beta_{n,N} \quad 0 \dots -\varepsilon \end{array} \right. \end{vmatrix} = 0.$$

Последовательная замена знаков у n строк и $N-n$ столбцов приводит к выражению

$$\det(\varepsilon) = (-1)^N \det(-\varepsilon).$$

Следовательно, для четного N секулярное уравнение будет содержать только четные степени ε , а при нечетном N — только нечетные и $\varepsilon_i = 0$. При этом $\varepsilon_{N-(i-1)} = -\varepsilon_i$. Для коэффициентов МО $c_{i\mu}$ имеем

$$-\varepsilon_i c_{i\mu} + \sum_{\nu=n+1}^N c_{i\nu} \beta_{\nu\mu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, n.$$

Заменим i на $N-(i-1)$:

$$-\varepsilon_{N-(i-1)} c_{N-(i-1), \mu} + \sum_{\nu=n+1}^N c_{N-(i-1), \nu} \beta_{\nu\mu} = 0.$$

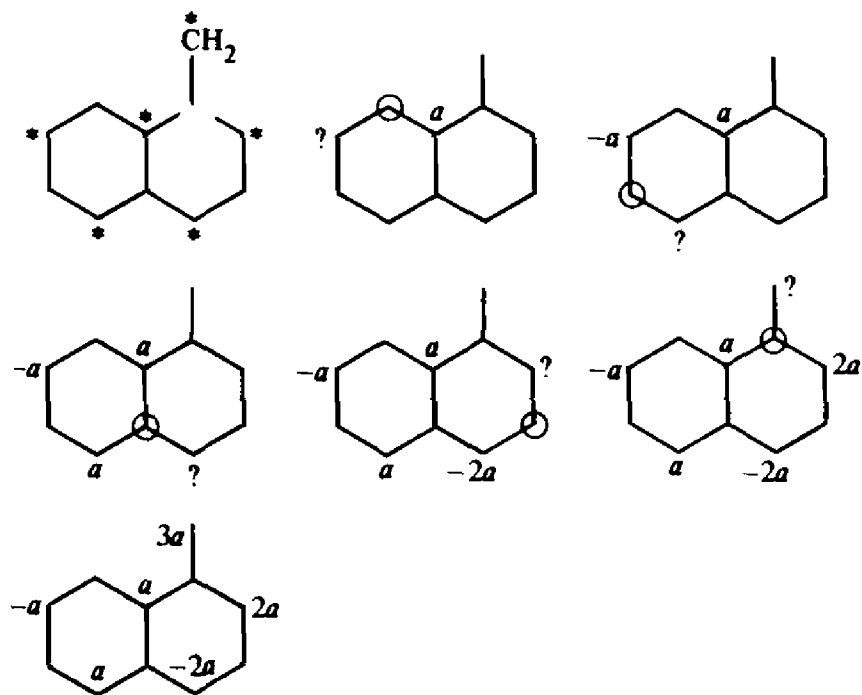
Видно, что $-c_{N-(i-1), \mu}$ и $c_{N-(i-1), \nu}$ также корни секулярного уравнения, причем

$$c_{N-(i-1), \mu} = -c_{i\mu} \quad (\mu = 1, 2, \dots, n);$$

$$c_{N-(i-1), \nu} = c_{i\nu} \quad (\nu = n+1, n+2, \dots, N).$$

Итак, МО имеют вид

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \chi_{\mu} + \sum_{\mu=n+1}^N c_{i\mu} \chi_{\mu}; \quad \varphi_{N-(i-1)} = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \chi_{\mu} - \sum_{\mu=n+1}^N c_{i\mu} \chi_{\mu}.$$



$$a^2 + (-a)^2 + a^2 + (-2a)^2 + (2a)^2 + (-3a)^2 = 20a^2 = 1;$$

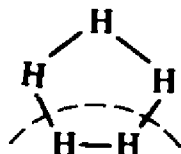
$$a = \frac{1}{\sqrt{20}}$$

8.10. Во втором случае получается карбоний-ион аллильного типа, который, как уже отмечалось, допускает делокализацию положительного заряда. При этом образуется аллил-катион повышенной устойчивости. Подобная делокализация невозможна для карбониевого иона в первой реакции. Из расчета L^+ видно, что при бромировании действительно получаются примерно равные продукты присоединения.

$$8.11. N_{\text{max}} = 2\sqrt{2}.$$

Глава 9

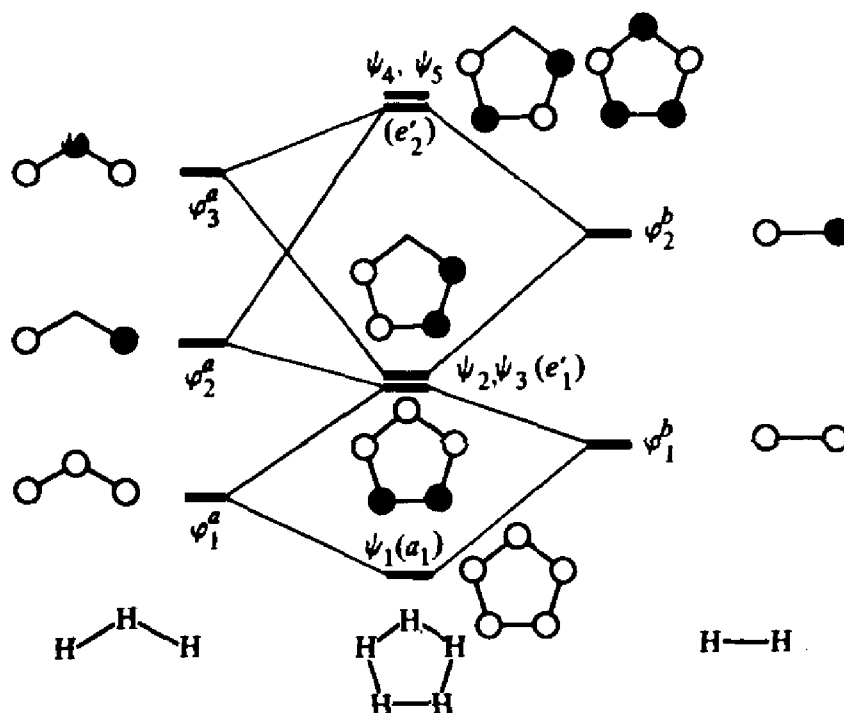
9.4. Для построения МО H_3^- с симметрией D_{3h} возможно применить фрагментацию следующего типа:



Для построения орбиталей фрагмента H_3 используются соотношения (9.20). Далее орбитали H_3^- получают по схеме двухорбитальных взаимодействий (см. с. 546).

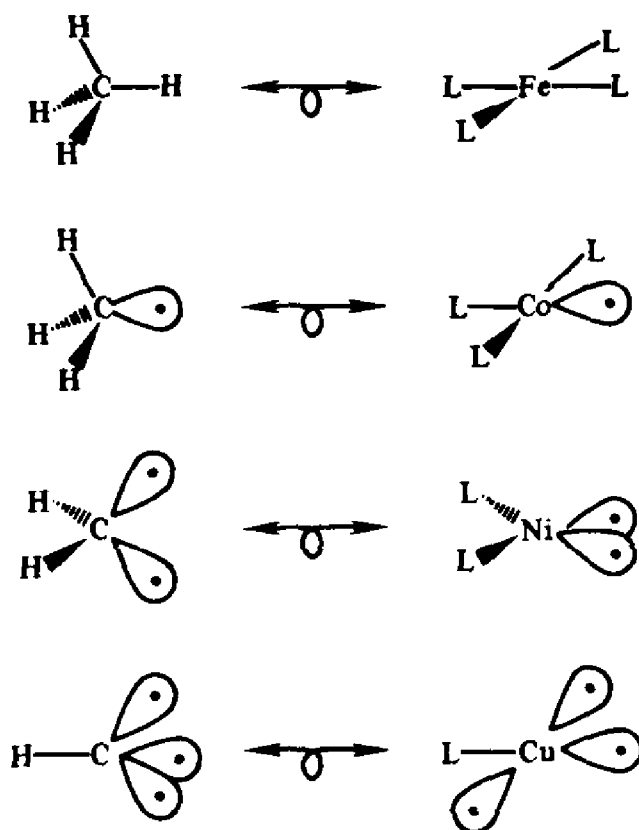
9.5. Особенностью гибридных орбиталей, центрированных на общем атоме, является то, что, несмотря на отсутствие перекрывания между ними, имеется сильное резонансное взаимодействие и величины H_{ab} в уравнениях (9.4)—(9.9) не равны нулю. Оцените величину этого взаимодействия для простейшего случая двух sp -орбиталей $\varphi_a = 1/\sqrt{2}(s + p_x)$ и $\varphi_b = 1/\sqrt{2}(s - p_x)$, где s и p_x — слэтеровские АО углерода $2s$ и $2p_x$:

$$H_{ab} = 1/2 \int (s + p_x) H_{\text{эфф}} (s - p_x) d\tau$$



учитывая орбитальные потенциалы ионизации I , приведенные в табл. 7.13, и принимая во внимание, что $\int \varphi_i H \varphi_i d\tau = I(\varphi_i)$.

9.6. Сопоставим следующие ряды:



В ряду $\text{CH}_4\text{—CH}$ происходит последовательное отщепление атома водорода, а в ряду комплексов переходных металлов начиная с 16-электронного FeL_4 — изолобальной водороду группы $L^{(+)}$.

Глава 10

10.4. $\lambda_1 = 2\varphi_1 + \varphi_2$, $\lambda_2 = 3\varphi_1 + 2\varphi_2$.

10.5. 120° , $\text{tr}_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_y)$;

$$\text{tr}_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{\sqrt{6}}{2}p_x - \frac{\sqrt{2}}{2}p_y\right);$$

$$\text{tr}_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \frac{\sqrt{6}}{2}p_x - \frac{\sqrt{2}}{2}p_y\right).$$

10.7. При четном числе кумулированных связей возможна *цис-транс*-изомерия, при нечетном — оптическая изомерия.

10.9. $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{5}}(s + 2p_x)$
 $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{5}}(s - 0,5p_x + 1,963p_y)$ } sp^4 ;

$\varphi_3 = \sqrt{0,3}(s - 0,5p_x - 0,646p_y + 1,291p_z)$
 $\varphi_4 = \sqrt{0,3}(s - 0,5p_x - 0,646p_y - 1,291p_z)$ } $sp^{2,33}$.

Угол между неподеленными парами равен $115^\circ 15'$.

10.10. Угловая, треугольная, пирамидальная (центральный атом — I), бисфеноид, тетраэдр, пирамида, октаэдр, угловая, бисфеноид (центральный атом — Al), тетраэдр.

Глава 11

11.2. $\langle r^4 \rangle \approx 10^{-32} \text{ см}^4$; $10Dq \approx 0,5 \text{ эВ}$.

11.3. p -Уровни расщепляются в полях C_{4v} , D_{4h} , D_3 , C_{2v} .

11.4. Удлинение.

11.5. Для MX_4Y_2

Энергия d -орбиталей	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
4 лиганда X — первичная группа (II)	$-4,28 Dq_x$	$12,28 Dq_x$	$2,28 Dq_x$	$-2,57 Dq_x$	$-2,57 Dq_x$
2 лиганда Y — первичная группа (II)	$-2,14 Dq_y$	$6,14 Dq_y$	$1,14 Dq_y$	$-2,57 Dq_y$	$-2,57 Dq_y$
Сумма ($Dq_y = 1,25 Dq_x$)	$-6,955 Dq_x$	$19,55 Dq_x$	$3,705 Dq_x$	$-5,783 Dq_x$	$-5,783 Dq_x$

Для MX_3Y_3

Энергия d -орбиталей	d_{x^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
2 лиганда X — первичная группа (II)	$-2,14 Dq_x$	$6,14 Dq_x$	$1,14 Dq_x$	$-2,57 Dq_x$	$-2,57 Dq_x$
2 лиганда Y — первичная группа (II)	$2,14 Dq_y$	$6,14 Dq_y$	$1,14 Dq_y$	$-2,57 Dq_y$	$-2,57 Dq_y$
1 лиганд X — первичная группа (I)	$5,14 Dq_x$	$-3,14 Dq_x$	$-3,14 Dq_x$	$0,57 Dq_x$	$0,57 Dq_x$
1 лиганд Y — первичная группа (I)	$5,14 Dq_y$	$-3,14 Dq_y$	$-3,14 Dq_y$	$0,57 Dq_y$	$0,57 Dq_y$
Сумма ($Dq_y = 1,25 Dq_x$)	$6,75 Dq_x$	$6,75 Dq_x$	$-4,5 Dq_x$	$-4,5 Dq_x$	$-4,5 Dq_x$

11.8. Распределение электронов в тетраэдрических комплексах (с симметрией T_d) для сильного поля лигандов выглядит следующим образом:

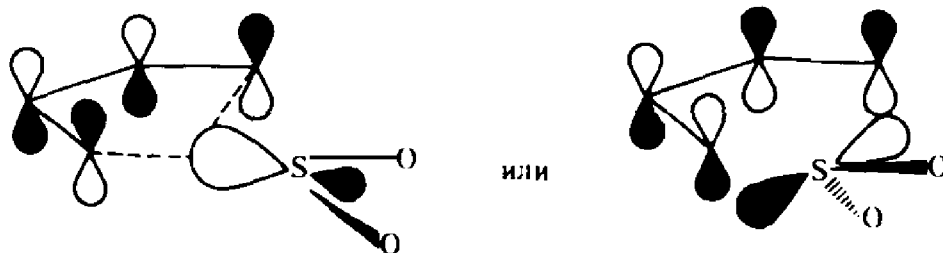
Число электронов	Центральный атом	Электронная конфигурация	Число неспаренных электронов	Основное состояние
1	Ti^{3+}	$(e)^1$	1	^2E
2	V^{3+}	$(e)^1(e)^1$	2	$^3A_2$
3	Cr^{3+}	$(e)^2(e)^1$	1	^2E
4	Mn^{2+}	$(e)^2(e)^2$	0	$^1A_1$
5	Fe^{3+}	$(e)^2(e)^2(t_2)^1$	1	$^2T_2$
6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	$(e)^2(e)^2(t_2)^1(t_2)^1$	2	$^3T_1$
7	Co^{2+}	$(e)^2(e)^2(t_2)^1(t_2)^1(t_2)^1$	3	$^4A_2$
8	Ni^{2+}	$(e)^2(e)^2(t_2)^2(t_2)^1(t_2)^1$	2	$^3T_1$
9	Cu^{2+}	$(e)^2(e)^2(t_2)^2(t_2)^2(t_2)^1$	1	$^2T_2$
10	Zn^{2+}	$(e)^2(e)^2(t_2)^2(t_2)^2(t_2)^2$	0	$^1A_1$

11.9. См. рис. 15.2.

Металл	Групповые орбитали лигандов σ -типа	Групповые орбитали лигандов π -типа	Представление группы
s	$\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$	—	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} a_{1g}$
d_{z^2}	—	—	
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_4 - \sigma_1 - \sigma_3)$	—	b_{1g}
p_z	—	$\frac{1}{2}(\pi_{2x} - \pi_{4y} + \pi_{3y} - \pi_{1x})$	a_{2u}
p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{1y} - \pi_{3x})$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} e_u$
p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3 - \sigma_1)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{4x} - \pi_{2y})$	
d_{xy}	—	$\frac{1}{2}(\pi_{2y} + \pi_{4x} + \pi_{3x} + \pi_{1y})$	b_{2g}
d_{xz}	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{2x} + \pi_{4y})$	$\left. \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\} e_g$
d_{yz}	—	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{3y} + \pi_{1x})$	

Глава 13

13.1. а) Разрешено так называемое согласованное линейное $(\pi_i^* + \omega_j^2)$ -присоединение или



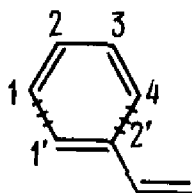
б) $(\sigma_i^2 + \pi_j^2)$ -присоединение.

13.2. См. рис. 15.3. Обе реакции термически разрешены.

13.5.

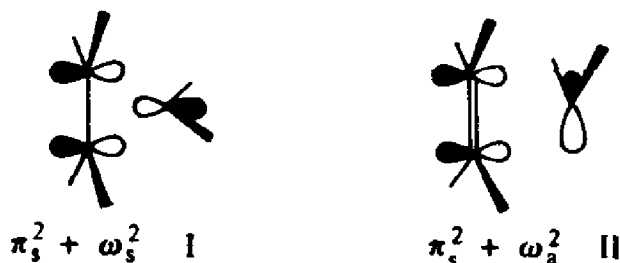
Число элект- ронов	Полиен			Термически разрешенный сдвиг
	нейтральный	катион	анион	
2	—	[1, 2]	—	s, с сохранением
4	[1, 3]	[1, 4]	[1, 2]	a, с сохранением
6	[1, 5]	[1, 6]	[1, 4]	s, с инверсией
4n	[1, (4n-1)]	[1, 4n]	[1, (4n-2)]	s, с сохранением
4n+2	[1, (4n+1)]	[1, (4n+2)]	[1, 4n]	a, с инверсией
				s, с сохранением
				a, с инверсией

13.7.



13.8. Образуется 1, 3-дiazетидин.

13.9. Синглетный метилен имеет граничные МО, подобные SO_2 (см. задачу 13.1), при этом высшей занятой МО является σ -орбиталь. Возможны две переходные структуры:

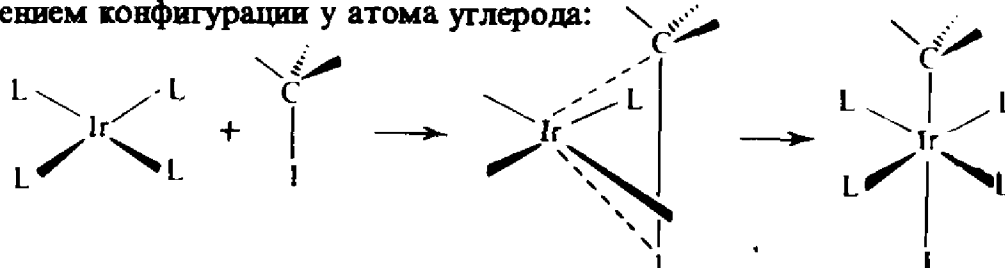


Подсчет числа $(4q+2)_s$ и $(4q)_a$ компонент в соответствии с обобщенными правилами Вудворда—Хоффмана показывает, что термически разрешенной является переходная структура II. Заметьте, что она соответствует мебиусовскому трехчленному циклу с четырьмя электронами.

13.10. Граничные МО расположены так:



Это и объясняет возможность присоединения из трехцентрового переходного состояния с сохранением конфигурации у атома углерода:



ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Атомные единицы^{*)} (а. е.)

Величина	Обозначение	Значение в СИ	Значение физической величины, а. е.
Масса электрона	m_e	$0,9109534 \cdot 10^{-30}$ кг	1
протона	M_p	$1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг	1836,15
нейтрона	M_n	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг	1838,68
Длина боровского радиуса	$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$	$0,52917706 \cdot 10^{-10}$ м	1
Время одного оборота по одной орбите атома водорода	$\tau_0 = \frac{a_0 \hbar}{e^2}$	$2,143985 \cdot 10^{-17}$ с	2
Энергия ионизации атома водорода	e^2/a_0	$4,8509477 \cdot 10^{-18}$ Дж	1/2
Скорость света в вакууме	c	299792458 м/с	137,036
Постоянная Планка	h	$6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	1
	$\hbar$	$1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с	1/2 π
Заряд электрона	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$ К	1
Магнетон Бора	$\beta_M = \frac{eh}{4\pi m_e}$	$9,274078 \cdot 10^{-24}$ Дж·Тл ⁻¹	1/4
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$	0,0072973506	
g -фактор для электрона	$g/2$	1,0011596567	
Постоянная Ридберга	$R_\infty = \frac{e^2}{2a_0 \hbar c}$	$1,097373177 \cdot 10^7$ м ⁻¹	
Постоянная Больцмана	$k_B = R/N_A$	$1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/град	
Универсальная газовая постоянная	R	8,31441 Дж/моль·град	
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	

^{*)} Рекомендуемые согласованные значения фундаментальных физических постоянных (1973).

II. Таблица перевода энергетических величин

Единица	эрг	эВ	см ⁻¹
1 эрг	1	$6,2415 \cdot 10^{11}$	$5,0340 \cdot 10^{15}$
1 эВ	$1,6022 \cdot 10^{-12}$	1	8065,5
1 см ⁻¹	$1,9865 \cdot 10^{-16}$	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	1
1 ккал/моль	$6,9477 \cdot 10^{-14}$	$4,3363 \cdot 10^{-2}$	349,75
1 а. е.	$4,3598 \cdot 10^{-11}$	27,212	219474,6

Продолжение табл.

Единица	ккал/моль	а. е.
1 эрг	$1,4393 \cdot 10^{13}$	$2,2937 \cdot 10^{10}$
1 эВ	23,061	$3,6749 \cdot 10^{-2}$
1 см ⁻¹	$2,8592 \cdot 10^{-3}$	$4,5563 \cdot 10^{-8}$
1 ккал/моль	1	$1,5936 \cdot 10^{-3}$
1 а. е.	627,52	1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Условные обозначения	5
Глава 1. Основные положения квантовой механики	7
1.1. Постулаты квантовой механики	7
1.2. Соотношения неопределенностей	17
1.3. Вариационный метод	19
1.4. Вариационный метод Ритца	21
1.5. Теория возмущений	22
Глава 2. Одноэлектронные атомы	25
2.1. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода	25
2.1.1. Решение Φ -уравнения	28
2.1.2. Решение Θ -уравнения. Полиномы Лежандра	28
2.1.3. Решение R -уравнения. Полиномы Лягерра	30
2.2. Атомные орбитали	33
2.3. Расчет различных свойств водородоподобного атома	41
2.4. Спектр водородоподобного атома. Правила отбора	44
2.5. Угловые моменты атома	47
2.5.1. Операторы квадрата и проекции углового момента	47
2.5.2. Физический смысл квантовых чисел l и m	48
2.5.3. Магнитный орбитальный момент атома	50
2.5.4. Спин электрона	51
Глава 3. Многоэлектронные атомы	53
3.1. Метод самосогласованного поля Хартри	54
3.2. Принцип Паули и определители Слэтера	60
3.2.1. Двухэлектронная система	62
3.3. Метод Хартри—Фока	64
3.4. Приближенные аналитические функции атомных орбиталей	67
3.4.1. Атомные орбитали Слэтера—Зенера	68
3.4.2. Двухэкспоненциальные и гауссовские АО	70
3.5. Энергетические уровни многоэлектронных атомов	71
3.5.1. Принцип построения периодической системы элементов Д. И. Менделеева	72
3.5.2. Потенциалы ионизации и сродство к электрону	73
3.6. Квантовые числа многоэлектронного атома	74
3.6.1. Полные орбитальные и спиновые квантовые числа	75
3.6.2. Спин-орбитальное взаимодействие. Квантовое число полного момента	77
3.7. Термы многоэлектронных атомов	81
3.7.1. Термы в приближении LS -связи	81
3.7.2. Энергетические уровни в приближении jj -связи	86
3.8. Магнитные моменты многоэлектронного атома	87

3.9. Спектры многоэлектронного атома	88
3.10. Многоэлектронный атом в магнитном поле	90
3.10.1. Эффекты Зеемана и Пашена—Бака	91
3.10.2. Сверхтонкое взаимодействие	93
Литература	94
Глава 4. Теория химической связи	94
4.1. Приближение Борна—Оппенгеймера	95
4.2. Метод валентных связей. Расчет молекулы водорода методом валентных связей	100
4.2.1. Уточненные расчеты молекулы водорода по методу валентных связей	105
4.3. Метод молекулярных орбиталей (МО)	108
4.3.1. Общие положения. Аналогия с теорией многоэлектронного атома	108
4.3.2. Приближение линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО)	110
4.3.3. Уравнения Рутаана	111
4.3.4. Уравнения Рутаана для открытых оболочек	114
4.3.5. Выбор базисных атомных функций	117
4.4. Электронная корреляция	120
4.4.1. Метод конфигурационного взаимодействия	122
4.4.2. Метод многоконфигурационного взаимодействия (МКВ)	124
4.4.3. Метод теории возмущений	125
4.5. Расчет молекулы водорода по методу МО ЛКАО	127
4.5.1. Основное состояние молекулы водорода	127
4.5.2. Волновая функция и энергия основного состояния H_2	129
4.5.3. Волновые функции возбужденных состояний молекулы H_2	135
4.5.4. Конфигурационное взаимодействие	137
4.6. МО гомоядерных двухатомных молекул	138
4.6.1. Электронные конфигурации гомоядерных молекул	143
4.7. МО гетероядерных двухатомных молекул	147
4.8. Теорема Гельмана—Фейнмана	149
4.8.1. Теорема вириала и природа химической связи	151
4.8.2. Электростатическая теорема	152
Литература	154
Глава 5. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул	154
5.1. Общее понятие	154
5.2. Пути и энергетика химической реакции	157
5.3. ППЭ и динамика химических реакций	161
5.4. ППЭ электронно-возбужденных состояний	164
5.5. Колебания молекул	166
5.5.1. Гармонические колебания молекул	167
5.5.2. Расчет термодинамических функций	171
5.6. Топологическое определение молекулярной структуры	173
5.7. Вибронные взаимодействия. Эффекты Яна—Теллера	176
5.7.1. Теорема Яна—Теллера	177
5.7.2. Псевдоэффект Яна—Теллера и эффект Яна—Теллера второго порядка	179
Литература	183
Глава 6. Симметрия молекулярных систем	184
6.1. Операции симметрии	184
6.2. Точечные группы симметрии	186
6.3. Таблицы характеров точечных групп симметрии	189
6.4. Симметризованные орбитали	195

6.5. Вырожденные представления	196
6.6. Прямое произведение	199
Литература	202
Глава 7. Расчетные методы квантовой химии	203
7.1. Общая характеристика	203
7.2. Неэмпирические методы	205
7.2.1. Базисные ряды атомных орбиталей	205
7.2.2. Энергия электронной корреляции	208
7.3. Полуэмпирические методы расчета	210
7.3.1. Основные требования к полуэмпирическим методам	211
7.3.2. Приближение нулевого дифференциального перекрытия	211
7.3.3. Инвариантность полуэмпирических методов	214
7.3.4. Метод CNDO	216
7.3.4.1. Параметризация CNDO/2	219
7.3.4.2. Расчеты электронных спектров. Параметризация CNDO/S	223
7.3.5. Методы INDO, MINDO, MNDO	224
7.3.5.1. Параметризация метода INDO	224
7.3.5.2. Метод MINDO/3	225
7.3.5.3. Методы MNDO и AM1	230
7.3.6. Расширенный метод Хюккеля (PMX)	231
7.4. Анализ электронных заселенностей атомов и связей в молекулах	236
7.5. σ , π -Приближение, полуэмпирические π -электронные методы	239
7.5.1. Метод Паризера—Парра—Поппа (ППП)	240
7.5.1.1. Параметризация для расчета электронно-возбужденных состояний	241
7.5.1.2. Параметризация метода ППП для расчета свойств основных состояний	246
7.5.2. Метод Хюккеля	252
Литература	253
Глава 8. Свойства π -сопряженных молекул	255
8.1. Расчет энергий молекулярных орбиталей в методе MOX. Аннулены	255
8.1.1. Система циклопропенила	256
8.1.2. Циклобутадиен	258
8.1.3. Циклопентадиенил. Аналитическое решение и графическое определение энергий МО аннуленов	262
8.1.4. Бензол. Правило Хюккеля ($4n+2$)	265
8.1.5. Циклогептатриенил	266
8.1.6. Циклооктатетраен	266
8.2. Правило $4n+2$ и электронное строение сопряженных циклических соединений. Антиароматичность	268
8.3. Расчет коэффициентов при атомных орбиталях в МО Хюккеля	270
8.3.1. Этилен	270
8.3.2. Аллил	272
8.3.3. Бутадиен	273
8.3.4. Коэффициенты при АО в векторной и матричной формах. Уравнения метода Хюккеля как задача на собственные значения	276
8.4. Высшие полиены	278
8.5. Циклические полиены, имеющие вид колец Мебиуса	280
8.6. Молекулы с гетероатомами	283
8.7. Электронные плотности, заряды, порядки связей и поляризуемости, матрица плотности первого порядка	287
8.8. Решение уравнений метода ППП для молекулы формальдегида. Сопоставление с хюккелевским расчетом	293
8.9. Свойства альтернантных углеводородов	296
8.10. Теплоты атомизации полиенов	302
8.11. Энергетические критерии ароматичности	304

8.11.1. Хюккелевская энергия резонанса	304
8.11.2. Дьюаровская энергия резонанса	305
8.11.3. Энергия резонанса для возбужденных состояний	308
8.12. Расчет физических свойств сопряженных соединений	309
8.12.1. Потенциалы ионизации и сродство к электрону	309
8.12.2. Электронные спектры поглощения	311
8.12.3. Спектры ЭПР и распределение спиновой плотности в сопряженных молекулах	312
8.13. Индексы реакционной способности π -сопряженных молекул	316
8.13.1. Общие ограничения	316
8.13.2. Приближение изолированной и реагирующей молекулы	318
8.13.3. Электрофильное замещение	319
8.13.4. Нуклеофильное замещение	323
8.13.5. Реакции радикального замещения	327
8.13.6. Реакции присоединения	330
Глава 9. Качественные методы определения пространственного и электронного строения молекул	331
9.1. Принципы качественной теории молекулярных орбиталей	332
9.2. Взаимодействие двух орбиталей	333
9.3. Взаимодействие нескольких орбиталей фрагментов	337
9.4. Построение орбиталей сложных молекул	340
9.4.1. Орбитали связей и групп	340
9.4.2. Молекулярные орбитали этилена и иона метония	343
9.4.3. Орбитали циклических систем	347
9.4.4. Орбитали металлоорганических фрагментов. Изолобальная аналогия	351
9.4.5. Полиэдрические органические молекулы и ионы	356
9.5. Устойчивость полиэдрических структур и правила счета скелетных и валентных электронов	360
Глава 10. Стереохимия соединений переходных элементов	369
10.1. Диаграммы Уолша	369
10.1.1. $АН_2$ - и $АХ_2$ -системы	370
10.1.2. $АН_3$ - и $АХ_3$ -системы	375
10.1.3. $АН_4$ -системы	376
10.1.4. $А_2Н_4$ -системы	378
10.2. Теория гибридизации	381
10.2.1. Локализованные молекулярные орбитали	381
10.2.2. ЛМО и концепция гибридизации атомных орбиталей	385
10.2.3. Гибридизация и пространственная направленность химических связей	388
10.2.4. Неэквивалентные гибридные атомные орбитали	394
10.3. Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей	397
10.3.1. Основные положения	397
10.3.2. Развитие теории ОЭПВО	399
10.3.3. Недостатки теории ОЭПВО и отклонения от ее предсказаний	404
Глава 11. Строение координационных соединений	407
11.1. Координационная связь	407
11.2. Типы координационных полиэдров	409
11.3. Теория кристаллического поля	414
11.3.1. Расщепление d -уровней центрального иона	416
11.3.2. Количественная оценка расщеплений	420
11.3.3. Спектрохимический ряд	422

11.3.4. Комплексы сильного и слабого полей. ТКП и магнитные свойства комплексов	424
11.3.5. Энергия стабилизации кристаллическим полем	428
11.3.6. Более строгое рассмотрение расщепления уровней для d^n -конфигураций центральных ионов	430
11.4. Применение теории молекулярных орбиталей для описания электронного строения координационных соединений	433
11.4.1. МО координационных соединений с лигандами, имеющими σ -орбитали	434
11.4.2. МО координационных соединений с лигандами, имеющими p - и π -орбитали	437
11.4.3. π -Комплексы и металлоцены	440
11.4.4. Правило 18 электронов	448
11.5. Деформации координационных полиэдров и эффекты Яна—Теллера	453
Глава 12. Структурно нежесткие молекулы	455
12.1. Основные типы структурной нежесткости	456
12.2. Методы исследования структурно нежестких молекул	459
12.3. Электронная природа структурной нежесткости молекулы	465
12.4. Политопные перегруппировки	468
12.4.1. Пирамидальная инверсия трикоординированных структур	469
12.4.2. Плоская инверсия дикоординированных структур	471
12.4.3. Тетраздрическая инверсия тетракоординированных структур	472
12.4.4. Пентакоординированные структуры. Псевдовращение Берри	476
12.4.5. Структуры с более высокими координационными числами	479
12.5. Туннельный механизм превращений структурно нежестких молекул	480
12.6. Таутомерия	481
12.7. Внутреннее вращение	485
Глава 13. Сохранение орбитальной симметрии в химических реакциях	490
13.1. Перициклические реакции	491
13.1.1. Реакции циклоприсоединения	492
13.1.2. Электроциклические реакции	493
13.1.3. Сигматропные реакции	495
13.2. Анализ перициклических реакций с помощью метода корреляционных диаграмм	496
13.2.1. Циклоприсоединение	496
13.2.2. Электроциклические реакции	502
13.2.3. Истинные пути электроциклических реакций	504
13.2.4. Обобщенное правило отбора по симметрии для согласованных перициклических реакций	506
13.3. Ароматичность и правила Вудворда—Хоффмана для перициклических реакций	506
13.3.1. Правила Циммермана для перициклических реакций	506
13.3.2. Анализ сигматропных реакций	508
13.3.3. Обобщенное правило Вудворда—Хоффмана и свойства хюккелевских и мебиусовских систем базисных орбиталей	510
13.4. Применение теории возмущений для анализа перициклических реакций	511
13.4.1. Расчет энергий взаимодействия по методу межмолекулярных орбиталей	512
13.4.2. Расчет начальных участков пути химической реакции	516
13.5. Граничные орбитали взаимодействующих молекул и оптимальный путь химической реакции	519
Глава 14. Метод МО для твердого тела	523
14.1. Трансляционная симметрия	524

14.2. МО и энергетические зоны	526
14.3. Плотность состояний	530
Указания к решению задач	534
Ответы и решения задач	538
Приложения	551

Учебное издание

В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев

ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Редактор С.С.Трапезникова. Технические редакторы С.В.Светикова,
И.А.Грохочинская. Корректор Г.Н.Буханова.

Лицензия ЛР № 062308 от 24 февраля 1993 г.

Сдано в набор 10.09.97 г. Подписано в печать 14.10.97 г.

Формат 60x88¹/₁₆. Бумага офетная.

Гарнитура Таймс.

Тираж 5000. Заказ № 3077.

Отпечатано с готового оригинал-макета в ГУИПП «Курск».
305007, г. Курск, ул. Энгельса, 109.