

Chemical Bonds: A Dialog

Jeremy Burdett

The University of Chicago

John Wiley & Sons

Chichester • New York • Weinheim • Brisbane • Singapore • Toronto

Дж. Бердett

Химическая связь

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук А. В. Хачояна

Москва



Издательство «Мир»



БИНОМ. Лаборатория знаний
2008

УДК 541.5

ББК 24.5я73

Б48

Бердett Дж.

Б48 Химическая связь / Дж. Бердett ; пер. с англ. — М. : Мир ;
БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — 245 с. : ил.
ISBN 978-5-94774-760-7 (БИНОМ. ЛЗ)
ISBN 978-5-03-003847-6 (Мир)
ISBN 0-471-97129-4 (англ.)

Учебное издание, написанное известным ученым, посвящено одной из фундаментальных проблем современной химии. Книга нетрадиционна по форме и серьезна по содержанию. Рассмотрена природа химической связи, дано ее описание в рамках метода молекулярных орбиталей. Проанализированы причины своеобразия химических свойств легких элементов второго периода и первого ряда переходных металлов. Особое внимание уделено взаимодействию переходных металлов с лигандами. Поднят вопрос о природе металлической связи и возможности распространения метода молекулярных орбиталей на описание связывания в твердых телах. Рассмотрены строение электронодефицитных молекул, химическая связь в органических соединениях и природа стерического отталкивания.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов и вузов.

УДК 541.5
ББК 24.5я73

По вопросам приобретения обращаться:

«БИНОМ. Лаборатория знаний»

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: Lbz@aha.ru, <http://www.Lbz.ru>

Copyright © 1997 by John Wiley & Sons Ltd,
Baffins Lane, Chichester,
West Sussex PO19 1UD,
England

All Rights Reserved.

Authorised translation
from the English language
edition published by John
Wiley & Sons, Ltd.

ISBN 978-5-94774-760-7 (БИНОМ. ЛЗ)
ISBN 978-5-03-003847-6 (Мир)
ISBN 0-471-97129-4 (англ.)

© перевод на русский язык,
«Мир», 2008
© оформление, БИНОМ.
Лаборатория знаний, 2008

ПРОЛОГ

На днях мне попалась небольшая книжка, о которой хочется рассказать подробнее. В 1948 г. Уильям Юм-Розери, позднее ставший профессором кафедры металлургии Оксфордского университета, опубликовал необычную книгу [1], написанную в форме сократовского диалога между персонажами, условно называемыми Старым Металлургом и Молодым Ученым. В дальнейшем он написал еще несколько полезных и интересных книг, в которых квантовомеханические идеи и представления излагались для специалистов по металлургии. Идея учебника в виде диалога, в ходе которого Молодой Ученый постепенно объясняет Старому Металлургу принципы квантовой механики и возможности их применения к описанию атомов, молекул и твердых тел (в том числе металлов), оказалась настолько плодотворной, что книга не потеряла своей ценности до настоящего времени. В более позднем издании (1963 г.) Старый Металлург превратился в Отставного Металлурга, а Молодой Ученый — в Зрелого Ученого. В эпилоге они обсуждают достижения в рассматриваемой области со временем первого издания. Конечно, современное состояние теории химических связей мало напоминает состояние металлургии как области науки в конце 1940-х гг., но сама форма изложения кажется мне удобной и полезной для обсуждения различных проблем, связанных с молекулярными структурами. Я предлагаю продолжить диалог.

Действительно, современная теория химических связей и твердых тел представляет собой весьма развитую и обширную область науки, в которой достаточно глубоко проработаны многие принципиальные вопросы, так что трудно даже сравнивать ее с уровнем металлургии в 1948 г., когда Юм-Розери своей книгой пытался воодушевить материаловедов на более глубокие и серьезные исследования, которые бы способствовали переходу от описательной

и противоречивой первичной стадии (эмпирически возникшей на основе практики литьевого производства) к теоретическому описанию свойств и строения материалов на основе принципов современной физики.

Тем не менее можно найти и определенное сходство. Например, многие теоретические концепции, используемые при описании молекул, строго говоря, применяются столь же непоследовательно, как и методы Старого Металлурга в литьевом цехе. Кроме того, получаемые с помощью компьютеров результаты очень часто относятся к процессам и объектам, о которых мы никогда даже не задумывались, вследствие чего большинство новых данных, включая самые фундаментальные, еще требует глубокого осмысливания и анализа. Чарльз Коулсон, работавший с Юм-Розери в Оксфорде, писал по этому поводу, что «...квантовая химия должна дать нам понимание основных концепций и главных закономерностей химического поведения веществ» [2], и ключевое слово в этой фразе, безусловно, — *понимание*.

Вы совершенно правы, и понимание сущности физических теорий или получаемых результатов имеет огромное значение для любой научной деятельности, однако не менее важно и установление связей между теоретическими представлениями, относящимися к разным наукам. Например, изучение общих правил образования химических связей позволяет нам широко применять стандартные модели для решения самых разнообразных задач; прекрасным примером может служить метод молекулярных орбиталей. При этом нельзя забывать и то, что уже сейчас многие важные для химии параметры веществ и процессов (в особенности это относится к данным по энергиям связей, реакционной способности и типу проводимости) могут быть вычислены только в результате весьма сложных расчетов. Не каждый химик способен сам осуществлять такие расчеты, не говоря уже о правильной интерпретации получаемых результатов и понимании именно «химического» смысла изучаемых процессов. Вспомните грустное замечание по этому поводу Роберта Малликена: «Чем точнее становятся современные расчеты, тем более затуманиваются положенные в их основу концепции и идеи» [3].

Разумеется, я знаю, что не все, стоящие перед химиками задачи, можно решить на основе существующих теоретических представлений. Можно вспомнить, что Молодой Ученый в книге Юм-

Розери тоже признавал, что идеи квантовой механики не позволяют немедленно рекомендовать пути упрочнения сплавов или создания новых материалов, представляющих реальную ценность для Старого Металлурга.

Поэтому я предлагаю рассмотреть и обсудить некоторые интересные вопросы теории химических связей в форме беседы или диалога между персонажами книги Юм-Розери. Некоторые фундаментальные понятия я не буду объяснять, считая, что читатель достаточно образован (мне кажется, что Старый Металлург в книге Юм-Розери выглядит слишком малограмотным). Читателю необходимо иметь общее представление об электронной структуре атомов и молекул, но в гл. 2 описываются некоторые математические приемы, используемые в теории молекулярных орбиталей. Кроме того, для обсуждения части материала требуются сведения о теории возмущений и возможностях ее использования для расчета молекулярных структур, что может представлять определенные трудности.

Естественно, некоторые темы покажутся читателю простыми, а некоторые — достаточно сложными, но как говорил Молодой Ученый: «Основная трудность связана не со сложностью проблем и нехваткой времени, а с тем, насколько мы готовы к размышлению. Предлагаемая читателю книга не относится к разряду тех, которые можно читать за завтраком или во время поездки в транспорте».

ЛИТЕРАТУРА

- Юм-Розери И. *Электроны и металлы*. М., Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии. (1949).
- Coulson C. A., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 190 (1960).
- Mulliken R. S., *J. Chem. Phys.*, **43**, S2 (1965).

ГЛАВА 1

КАКОВА ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ?

Сам факт существования химических связей в молекулах и твердых телах представляется мне, как и подавляющему большинству химиков, очевидным. Действительно, я использую понятие «химическая связь» практически всегда, рассматривая структуру, реакционную способность и свойства соединений. Но какова же физическая сущность, которая скрывается за этим термином? Вот фундаментальный вопрос любой химической теории. Рассмотрим, например, получаемую в теории молекулярных орбиталей диаграмму энергетических уровней для простейших систем H_2 и H_2^+ , (рис. 1.1). Связывающая орбиталь располагается ниже

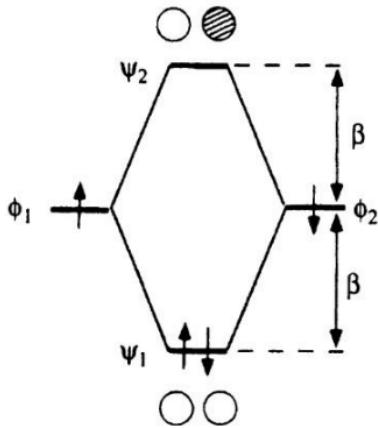


Рис. 1.1. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для H_2 в приближении Хюккеля

по энергии, чем разрыхляющая орбиталь и орбитали свободного атома. В самом простом варианте теории Хюккеля стабилизационную энергию этой связывающей орбитали можно записать в виде $\beta = \langle \phi_1 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_2 \rangle$ или $\beta = \int \phi_1 \mathcal{H}^{\text{eff}} \phi_2 d\tau$, где $\phi_{1,2}$ — две водородоподобные базисные $1s$ -функции (далее мы будем поль-

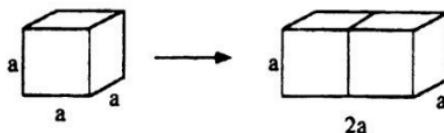


Схема 1.1

зоваться первым из приведенных определений). Эффективный гамильтониан \mathcal{H}^{eff} подробнее рассмотрен в гл. 2. Очевидно, что функционал $\langle \phi_1 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_2 \rangle$ соответствует устойчивому состоянию описываемой системы, однако, помимо формального определения, нас интересуют и другие вопросы. Например, не пропадают ли в математически элегантном описании квантовой теории какие-то детали образования связей? Какие соотношения между кинетической и потенциальной энергиями приводят к формированию связей?

Проблема определения энергии связи в молекулах — одна из самых старых и запутанных в химии. Задача кажется достаточно простой и ясной, но при ее решении часто приходится иметь дело с весьма неочевидными доводами и соображениями. Классическая постановка проблемы дана в работе Клауса Руденберга [1], а ее более популярное изложение содержится в статье Колина Бэрда [2]. Мы начнем рассмотрение с очень удобной для математических выкладок простейшей модели взаимодействия, в которой уровни атома водорода соответствуют уровням квантовомеханической частицы в кубическом потенциальном ящике (с длиной ребра a), а образование частицы H_2^+ просто означает сложение двух таких ящиков, в результате чего возникает ящик с размерами $a \times a \times 2a$, как показано на схеме 1.1. Напомним читателю, что энергетические уровни частицы в ящике с размерами $a \times b \times c$ обозначаются набором трех квантовых чисел (n_1, n_2, n_3) , а соответствующая энергия уровней определяется уравнением

$$E(n_1, n_2, n_3) = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right), \quad (1.1)$$

где m — масса электрона [3]. Нормированная волновая функция может быть представлена как

$$\psi(n_1, n_2, n_3) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin\left(\frac{n_1\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_2\pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_3\pi z}{c}\right), \quad (1.2)$$

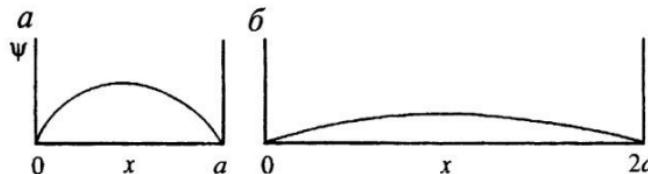


Рис. 1.2. Зависимость волновой функции частицы в потенциальном ящике от переменной x : кубический ящик с ребром a (а), с ребром $2a$ (б).
Отметьте различие функций

где $n_i = 1, 2, \dots$. Для частицы в кубическом ящике минимальное значение энергии равно $3X$, где $X = \hbar^2/8ma^2$, а зависимость волновой функции от переменной x показана на рис. 1.2, а. В прямоугольном ящике с размерами $a \times a \times 2a$, который мы собираемся использовать в качестве модели частицы H_2^+ , минимальное значение энергии еще ниже и составляет только $2,25X$, что означает формирование некоторой «связи». Далее предположим, что описываемый нами «ящик» особенный, в том смысле, что потенциальная энергия в нем фиксирована, за исключением значений на стенах, где она стремится к бесконечности (внутри «ящика» ее значение произвольно, и мы можем считать ее просто равной нулю). Таким образом, к стабилизации системы в «удвоенном» ящике приводит уменьшение кинетической энергии.

В общем случае кинетическая энергия определяется уравнениями

$$T(n_1, n_2, n_3) = \frac{\langle \psi | [-(\hbar^2/2m)\nabla^2] | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.3)$$

$$= \frac{\langle (\hbar^2/2m)[\nabla \psi]^2 \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (1.4)$$

Формальный расчет энергии T с использованием волновых функций (1.2), разумеется, приведет к уравнению (1.1), причем такая формулировка имеет изящную наглядную трактовку. Кинетическая энергия, определенная уравнением (1.3), зависит от наклона (тангенса угла касательной) волновой функции, а из рис. 1.2, б легко заметить, что среднее значение наклона уменьшается при увеличении размеров потенциальной ямы, поэтому в пределе получается бесконечно протяженная потенциальная яма с нулевым значением кинетической энергии во всем диапазоне.

К аналогичным результатам приводит и простейший вариант метода молекулярных орбиталей. Молекулярные орбитали (ψ_i) в такой модели записываются в виде простой линейной комбинации

атомных орбиталей (ЛКАО) ϕ_i атомов, из которых построена данная молекула.

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \phi_{ij}. \quad (1.5)$$

Такое приближение использовано на рис. 1.1, но является ли оно (и весь подход в целом) достаточно обоснованными?

Подход, безусловно, приближенный (поскольку при более точной оценке мы не должны ограничивать число членов суммы и их вид), однако вполне обоснованный. По данным рентгеноструктурного анализа высокой точности электронная плотность в молекулах лишь незначительно отличается от электронной плотности в составляющих атомах. Важнейшие аспекты процесса образования химической связи также находят отражение в этом подходе [4]. Можно отметить, что сейчас развиты и весьма сложные численные методы расчета характеристик молекул и твердых тел, в которых используется в качестве начального приближения сумма атомных электронных плотностей.

Молекулярные орбитали для двухатомной системы H_2^+ могут быть записаны в виде

$$\psi = a\phi_1 + b\phi_2, \quad (1.6)$$

где $\phi_{1,2}$ представляют собой две атомные $1s$ -орбитали водорода, а соответствующая этому уравнению электронная плотность равна

$$\psi^2 = a^2\phi_1^2 + b^2\phi_2^2 + 2ab\phi_1\phi_2. \quad (1.7)$$

Функция ϕ_i действительная, поэтому нет необходимости использовать комплексное сопряжение (т. е. $\psi^2 = \psi^*\psi$). Из соображений симметрии следует, что электронная плотность должна быть разделена поровну между атомами водорода ($a = \pm b$). Этот простой вывод чрезвычайно важен, поскольку и в более сложных молекулах вид волновых функций определяется аналогичными соображениями, основанными на представлениях теории групп. Обозначая через $S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle$ интеграл перекрывания функций ϕ_1 и ϕ_2 , можно записать нормированные орбитали ψ_b и ψ_a (связывающую и разрыхляющую соответственно) в виде

$$\begin{aligned} \psi_b &= 1/\sqrt{2(1+S)}(\phi_1 + \phi_2), \\ \psi_a &= 1/\sqrt{2(1-S)}(\phi_1 - \phi_2). \end{aligned} \quad (1.8)$$

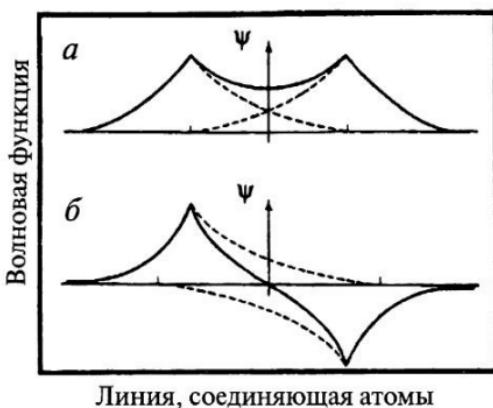


Рис. 1.3. Связывающая ψ_b (а) и разрыхляющая ψ_a (б) орбитали молекулы H_2

Вид функциональных зависимостей (рис. 1.3) показывает, что средний наклон для связывающей волновой функции меньше, чем для разрыхляющей. Особенно важно значение первой производной волновой функции в центральной точке на линии, соединяющей ядра. Именно эти особенности при рассмотрении кинетической энергии системы делают связывающую орбиталь устойчивее разрыхляющей. В то же время в случае разрыхляющей орбитали в промежутке между ядрами оказывается меньшая доля заряда, чем в случае связывающей, можно сказать, что относительная стабильность системы определяется также меньшей потенциальной энергией для ψ_a .

Создается впечатление, что при этом химическая связь возникает из-за того, что электрон получает возможность двигаться в более крупном «ящике» (по сравнению со связанным состоянием), что и понижает его кинетическую энергию.

К сожалению, это простое рассуждение ошибочно. Относительное расположение уровней энергии связывающей и разрыхляющей орбиталей показано верно, однако модель возникновения химической связи между частицами, находящимися в одном потенциальном ящике, слишком упрощенная, и для получения разумных результатов она должна быть значительно модифицирована [5]. Как часто бывает и во многих других разделах химии, изучаемые объекты оказываются более сложными, чем представляется на первый взгляд. Ниже будет показано, что при образовании химической связи меняется потенциальная, а не кинетическая энергия электронов (как предполагается в описанной простой модели). Справедливость последнего

утверждения доказывается в общей форме так называемой теоремой вириала (относящейся к фундаментальным понятиям физики), в соответствии с которой кинетическая (T) и потенциальная (V) энергии (в определенных условиях) связаны соотношением $V = -2T$, а полная энергия системы равна $E = V + T$.

Таким образом, можно записать соответствующие уравнения для молекулы

$$V_{\text{мол}} = -2T_{\text{мол}} \quad (1.9)$$

и атомов

$$V_{\text{ат}} = -2T_{\text{ат}}. \quad (1.10)$$

Поскольку изменение полной энергии при образовании молекулы равно

$$\Delta E = \Delta T + \Delta V, \quad (1.11)$$

то

$$\Delta E = -\Delta T = +\Delta V/2. \quad (1.12)$$

Для образования устойчивой (стабильной) молекулы значение ΔE должно быть отрицательным, следовательно, ΔT — положительным, а ΔV — отрицательным, т. е. энергетика образования химической связи должна быть «скрыта» в изменениях именно потенциальной энергии.

Совершенно верно, однако для понимания этого процесса в реальных молекулярных системах полезно рассмотреть и образующие их простейшие элементы, т. е. атомы. Мы начали с того, что учли потенциальную энергию, связанную с притяжением электронов к ядру с зарядом $+Z$ (в дальнейшем мы будем пользоваться так называемыми атомными единицами (а. е.), в которых заряд и масса электрона равны единице). Потенциальная энергия такого взаимодействия определяется просто законом Кулона $V = -Z/r$ (где r — расстояние от электрона до ядра). Среднее значение потенциальной энергии при этом составляет $V_{\text{ср}} = -Z(1/r)_{\text{ср}} = -Z\chi$, т. е. потенциальная энергия увеличивается по абсолютной величине (оставаясь отрицательной) по мере приближения электрона к ядру. Выше уже отмечалось, что кинетическая энергия электрона обратно пропорциональна квадрату размера ящика, в котором он находится, что остается справедливым и для сферически-симметричного атома

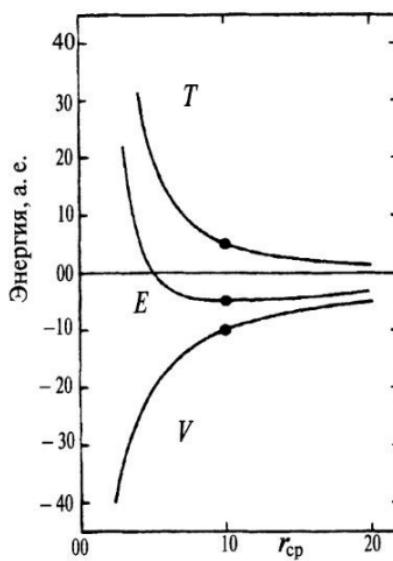


Рис. 1.4. Зависимость потенциальной и кинетической энергии электрона от среднего расстояния r_{cp} между электроном и ядром для атома водорода. Точками отмечены положения, соответствующие равновесным состояниям с минимальной (общей) энергией, когда выполняются условия теоремы вириала

водорода, где (при $Z = 1$) средняя кинетическая энергия равна $T_{cp} = (1/2)(1/r)_{cp}^2 = \chi^2/2$, а потенциальная — $V_{cp} = -(1/r)_{cp} = -\chi$. Таким образом, мы имеем простую и наглядную модель динамики атома, в котором значение потенциальной энергии падает с уменьшением r (что ведет к быстрой стабилизации системы), но при этом одновременно увеличивается кинетическая энергия, в результате при некотором среднем расстоянии и устанавливается равновесие. Это расстояние легко вычислить, приравняв нулю производную по r от выражения для полной энергии ($E = -\chi + \chi^2/2$). Для положения равновесия имеем соотношение $\chi = (1/r)_{cp} = 1$, а соответствующее этому значению r_{cp} называют атомной единицей длины (а. е.) или единицей Бора. На рис. 1.4 графически представлены оба члена в выражении полной энергии в виде функции переменной r . Условие теоремы вириала ($V = -2T$) выполняется только при минимизации энергии, когда $\chi = (1/r)_{cp} = 1$ (при нарушении условия, т. е. при $\chi = (1/r)_{cp} \neq 1$ теорема перестает быть справедливой).

Интересно, что задачи такого типа часто возникают при расчетах траекторий спутников Земли или других небесных тел, когда радиус орбиты тоже определяется равновесием между кинетической и по-

тенциальной (в астрономических задачах таковой является гравитационная) энергиями. Теорема вириала в этом случае выполняется только для устойчивых орбит. Следует всегда помнить, что эту теорему можно применять лишь при выполнении оговоренных выше особых условий, так как она, очевидно, не может быть справедливой для всех видов движения в описываемых системах (например, она не может относиться к падающим на Землю метеоритам).

Легко заметить, что если по какой-то причине кинетическая энергия электрона в атоме уменьшается, то величина $\chi = (1/r)_{\text{ср}}$ начнет возрастать, вследствие чего должно уменьшаться среднее расстояние между электроном и ядром. В результате будет возрастать потенциальная энергия. Это обстоятельство имеет важное значение для некоторых рассматриваемых ниже задач.

Возвращаясь к обсуждению системы H_2^+ , отметим сразу, что появляются два новых члена, связанных с потенциальной энергией. Я говорю о силах отталкивания между ядрами, пропорциональных $1/R$ (R — межъядерное расстояние), и о силах притяжения между электроном и обоими ядрами.

Говоря упрощенно, дополнительные силы притяжения и отталкивания должны как-то взаимно компенсироваться, однако при этом уменьшается значение кинетической энергии (поскольку электрон может двигаться в потенциальном ящике больших размеров), что напоминает рассмотренную выше ситуацию, так что полный отклик системы должен выражаться в уменьшении потенциальной энергии. Она действительно уменьшается (возрастает по абсолютной величине), но весьма незначительно, за счет некоторого «сокращения» размеров атомов, обусловленного возрастанием величины $\chi = (1/r)_{\text{ср}}$. Более значительным изменениям потенциальной энергии должны соответствовать существенные изменения энергетики образования химических связей, что и наблюдается в реальных системах. Давайте рассмотрим алгебраические уравнения, описывающие эту ситуацию [2].

Выше мы уже приводили уравнения, описывающие состояния атома

$$V = -\chi,$$

$$T = \frac{1}{2} \chi^2,$$

$$E = -\chi + \frac{1}{2} \chi^2,$$

$$\begin{aligned}\partial E / \partial \chi &= -1 + \chi = 0, \quad \chi = 1, \\ V &= -1,0, \\ T &= 0,5, \\ E &= -0,5 \text{ а. е.}\end{aligned}\tag{1.13}$$

и молекулы

$$\begin{aligned}V &\approx -\chi + 1/R - 1/R = -\chi, \\ T &= \alpha(\frac{1}{2} \chi^2), \quad \alpha < 1, \\ E &= -\chi + \alpha(\frac{1}{2} \chi^2), \quad \chi = 1.\end{aligned}\tag{1.14}$$

При $\alpha = 5/6$ (поскольку α меньше единицы, то частица двигается в ящике большего размера) $E = -0,583$ а. е., поэтому энергия связи равна $0,583$ а. е. — $0,5$ а. е. = $0,083$ а. е. (220 кДж/моль). Следовательно, удерживая значение примерно равным единице, можно понизить кинетическую энергию и тем самым стабилизировать систему в точном соответствии с приведенными выше рассуждениями. Однако нам важно знать, отличается ли значение $\chi = (1/r)_{\text{ср}}$ в новом окружении от значения в свободном атоме. Для ответа на этот вопрос нужно найти минимум для полной энергии как функции переменной χ :

$$\begin{aligned}V + T &= E = -\chi + \alpha(\frac{1}{2} \chi^2), \\ \partial E / \partial \chi &= -1 + \alpha \chi = 0, \quad \chi = 1/\alpha = 6/5, \\ V &= -1,20 \text{ а. е.}, \\ T &= 0,6 \text{ а. е.},\end{aligned}\tag{1.15}$$

$E = -0,6$ а. е., т. е. энергия связи равна $0,1$ а. е. (265 кДж/моль).

Этот результат прекрасно согласуется с получаемым в эксперименте значением 270 кДж/моль. На первый взгляд, такая точность расчетов связана с удачным выбором значения параметра α , однако в работах [1, 2] показано, что этот выбор имеет серьезные основания. Сравнивая уравнения (1.13) и (1.14), можно легко убедиться, что уменьшение стабилизации системы, обусловленное ростом кинетической энергии, с лихвой компенсируется изменениями в потенциальной энергии. Еще раз следует подчеркнуть, что теорема вириала при этом выполняется, поскольку мы определили низшее энергетическое состояние рассматриваемой системы (аналогично тому, как в задаче о спутнике определяется устойчивая орбита). Предлагаемая модель

химической связи наглядно демонстрирует, что атомы в процессах взаимодействия не остаются статичными объектами, а уменьшаются в размерах при формировании соединения. Более глубокое рассмотрение идей, лежащих в основе обсуждаемой модели, совершенно ясно показывает, что решающую роль играет именно вклад кинетической энергии.

Давайте вернемся к рассмотрению схемы орбиталей на рис. 1.1. Каким образом упомянутые идеи соотносятся с этой схемой? Ведь эта модель является основой для многих дальнейших рассуждений, и мы обязаны разобраться в ней до мелочей.

На самом деле эти идеи можно непосредственно распространить на орбитальную модель. Связывающая орбиталь в H_2 или H_2^+ возникает из двух совпадающих по фазе компонент уравнения (1.8) при использовании подхода ЛКАО в форме уравнения (1.5). Для атома водорода $\phi_1 = N \exp(-r_A)$, где r_A — расстояние от электрона до ядра A (в атомных единицах), а N — нормировочная постоянная. Соответствующую этой волновой функции энергию можно оценить, используя оператор Гамильтона

$$\mathcal{H} = -\nabla^2/2 - 1/r_A - 1/r_B + 1/R. \quad (1.16)$$

Достаточно несложные вычисления приводят к выражению

$$E = E_H + \frac{1}{R} + \left\{ \frac{\left(1 + \frac{1}{R}\right) \exp(-2R) - (R+1) \exp(-R) - \frac{1}{R}}{1 + \left(1 + R + \frac{R^2}{3}\right) \exp(-R)} \right\}, \quad (1.17)$$

где E_H — полная энергия атома водорода в свободном состоянии [6]. В пределе при $R \rightarrow \infty$, как и следует ожидать, функция $E \rightarrow E_H$. Минимум функции (1.17), соответствующий значению $R = 1,32 \text{ \AA}$, довольно сильно отличается от получаемого в эксперименте значения $1,06 \text{ \AA}$, что соответствует ошибке в определении энергии диссоциации $\sim 37\%$. Разницу можно объяснить, лишь рассмотрев отдельно вклады кинетической и потенциальной энергии [7] в уравнении (1.17). Для иона H_2^+ минимум по R соответствует значениям $E = -1,125 \text{ а. е.}$ и $T = 0,763 \text{ а. е.}$, $V = -1,888 \text{ а. е.}$, в то время как для отдельных атомов $E = -1,0 \text{ а. е.}$, $T = 1,0 \text{ а. е.}$ и $V = -2,00 \text{ а. е.}$ Этот результат показывает, что именно понижение кинетической энергии делает молекулу (сочетание атомов) более устойчивой, чем составляющие ее атомы, что и было показано на примере двух

соединяемых вместе потенциальных ящиков на схеме 1.1. Однако в наши рассуждения необходимо ввести еще одно важное уточнение, поскольку (как и в предыдущем случае) получаемый результат кажется недостоверным и явно противоречащим теореме вириала (напомню, что в соответствии с ней T должно равняться $-E$).

В принципе, мы могли бы рассматривать «масштабированную» волновую функцию в виде $\phi_1 = N \exp(-\xi r_A)$ и искать ее минимум по переменной ξ . Из вариационного принципа следует, что хотя эта энергия всегда будет выше истинной, ее значение будет наиболее близким для выбранной волновой функции. Использование таких волновых функций и теоремы вириала дает еще одно значительное (но вовсе не очевидное на первый взгляд) преимущество. Как было показано Владимиром Фоком [8], получаемые в результате такого подбора энергии удовлетворяют условиям теоремы вириала, что несколько напоминает вариационный подход, использованный ранее. Минимизация энергии по переменной ξ для иона H_2^+ дает значение $\xi = 1,228$ и минимум энергии по R при $1,06 \text{ \AA}$, что точно соответствует экспериментальным результатам. Ошибка в определении энергии диссоциации сразу уменьшается при этом до 19 %, а значения энергий ($E = -1,165$, $T = 1,165$ и $V = -2,330 \text{ а. е.}$) прекрасно согласуются с теоремой вириала. Можно особо отметить, что при этом именно увеличение потенциальной энергии определяет устойчивость иона H_2^+ , как и предполагалось выше. Легко заметить, что полученные результаты обусловлены тем, что $1s$ -орбиталь атома водорода значительно сокращается в размерах ($\xi = 1,228$ по сравнению с 1,000 для свободного атома), так что наблюдаемые особенности диаграммы орбиталей действительно соответствуют ходу наших рассуждений. Таким образом, необходимо, чтобы решение квантовомеханической задачи удовлетворяло требованиям теоремы вириала; в противном случае можно прийти к ложным выводам. Легко убедиться, что полученная молекулярная орбиталь действительно соответствует концентрации заряда между ядрами, определяемой функцией (1.8) и приводящей к образованию химической связи вследствие понижения потенциальной энергии системы.

В учебниках приводятся и другие объяснения механизма образования химических связей, но они, по-видимому, являются неверными?

Я уверен в этом. Наиболее распространенным является утверждение, что химическая связь возникает в результате обмена энер-

гией. Эта идея даже стала основой теории валентных связей, однако в работе [9] доказана ее ошибочность.

А можно ли использовать эту модель для описания всех других типов химической связи?

Этот вопрос, конечно, особенно важен. Мы предполагаем, что ее можно применять и для других связей, однако помимо ограничений, связанных с использованием теоремы вириала, для таких более сложных систем отсутствуют результаты, с которыми можно проводить сравнение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruedenberg K., *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326 (1962).
2. Baird N. C., *J. Chem. Educ.*, **63**, 660 (1986).
3. Эта задача рассматривается во многих учебниках, например: Atkins, P. A., *Quanta, a handbook of Concepts*, Oxford University Press (1991) (Есть русский перевод: Эйтканс П., *Кванты: Справочник концепций*. Мир, Москва, 1977).
4. Albright T. A., Burdett J. K. And Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons (1980).
5. Kuhn H., Försterling H.-D., *Principles of Physical Chemistry Understanding Molecules, Aggregates and Supramolecular Machines*, John Wiley & Sons (1997).
6. Hirschfelder J. O. and Kincaid J. F., *Phys. Rev.*, **52**, 658 (1937).
7. Linnett J. W., *Wave Mechanics and Valency*, Methuen (1960).
8. Fock V., *Zeits. Phys.*, **63**, 855 (1930).
9. McWeeney R., *Srins in Chemistry*, Academic Press (1970).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Atkins P. A., *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press (1983).

Atkins P. A., *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1994).

- Berry R. S., Rice S. A. and Ross J., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons (1963).
- DeKock R. L., *J. Chem. Educ.*, **64**, 934 (1987).
- Feinberg M. J., Ruedenberg K. and Mehler E. L., *Adv. Quantum Chem.*, **5**, 27 (1970).
- Gallup G. A., *J. Chem. Educ.*, **65**, 671 (1988).
- McWeeney R., *Coulson's Valence*, Oxford (1979).
- Murrell J. N., Kettle S. F. A. and Tedder J. M., *The Chemical Bond*, 2nd edition, John Wiley & Sons (1978).
- Murrell J. N., Kettle S. F. A. and Tedder J. M., *Valence Theory*, 2nd edition, John Wiley & Sons (1974).
- Slater J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, Volumes 1, 2, McGraw-Hill (1960).
- Slater J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Volumes 1, 2, McGraw-Hill (1963).

ГЛАВА 2

НА ЧЕМ ОСНОВАНА МОДЕЛЬ, ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ОРБИТАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ?

В наших дальнейших беседах часто будут упоминаться так называемое вековое (секулярное) уравнение и соответствующий ему определитель. Этот математический аппарат широко используется при вычислении уровней энергии в молекулах и твердых тела, поэтому следовало бы рассказать о нем немного подробнее.

Многие проблемы химической связи действительно связаны с решением этой важной математической задачи. Хотя она подробно рассматривается во многих книгах [1, 2], мы изложим наиболее простой и стандартный подход к ее решению, учитывая ее особую роль в дальнейших построениях. Хотелось бы сразу подчеркнуть, что практически вся наша книга посвящена простейшим, так называемым одноэлектронным моделям. В целом теория химических связей включает в себя очень много гораздо более сложных задач (связанных, например, с расчетом энергий связи, маршрутов реакций, переходов типа металл–изолятор и т. д.), которые мы вообще не будем затрагивать, поскольку их решение требует гораздо более мощного и точного математического аппарата.

Мы начнем с того, что запишем волновую функцию молекулы i (далее мы будем называть ее молекулярной орбиталью, МО) в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО) ϕ_i :

$$\psi_j = \sum_i c_{ij} \phi_i. \quad (2.1)$$

Такой подход является одновременно очень простым и достаточно общим. Задача сводится к оценке или вычислению перекрестных коэффициентов c_{ij} , для чего необходимо определить энергию системы для заданной комбинации МО и найти конкретный набор коэффициентов, минимизирующий энергию орбитали. Для этого можно воспользоваться вариационной теоремой, которая утверждает, что энергия системы, описываемой любой приближенной волновой

функцией, будет всегда выше истинной. Напомним, что энергия задается следующим выражением

$$E = \frac{\langle \psi | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \psi \rangle}{\langle \psi^2 \rangle}, \quad (2.2)$$

где для описания квантовомеханической системы используется эффективный гамильтониан \mathcal{H}^{eff} , о котором подробнее расскажем далее. Низшее значение энергии системы можно найти, минимизируя выражение (2.2) по коэффициентам c_{ij} , т. е. решая уравнение

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \text{при всех } i \quad (2.3)$$

временно без учета обозначений МО. Разлагая уравнение (2.2) в ряд, получаем

$$\begin{aligned} E &= \frac{\left\langle \left(\sum_i c_i \phi_i \right) | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \left(\sum_i c_i \phi_i \right) \right\rangle}{\left\langle \left(\sum_i c_i \phi_i \right)^2 \right\rangle} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i c_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Удобно ввести новые обозначения $H_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_j \rangle$ и $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$. При $i \neq j$ величины H_{ij} представляют собой интегралы взаимодействия (иногда называемые резонансными интегралами или интегралами «перескока») между атомными орбиталями i и j , а S_{ij} — интегралы перекрывания этих орбиталей. При совпадении индексов ($i = j$) величины H_{ij} соответствуют так называемым кулоновским или собственным интегралам. В новых обозначениях уравнение (2.4) приобретает вид

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} \quad (2.5)$$

или

$$E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}. \quad (2.6)$$

Дифференцирование по отдельному коэффициенту (например, по c_m) приводит к выражению

$$E \sum_j c_j S_{mj} + E \sum_i c_i S_{mi} = \sum_j c_j H_{mj} + \sum_i c_i H_{mi}. \quad (2.7)$$

Далее можно учесть, что $S_{ij} = S_{ji}$ (мы не будем тратить время на доказательство справедливости этого соотношения), а $H_{ij} = H_{ji}$; в результате

$$E \sum_i c_i S_{mi} = \sum_i c_i H_{mi} \quad (2.8)$$

или (после небольших преобразований)

$$\sum_i c_i (H_{mi} - ES_{mi}) = 0. \quad (2.9)$$

В полном виде полученные соотношения представляют собой систему уравнений

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}E)c_1 & (H_{12} - S_{12}E)c_2 & \dots & (H_{1n} - S_{1n}E)c_n = 0 \\ (H_{21} - S_{21}E)c_1 & (H_{22} - S_{22}E)c_2 & \dots & (H_{2n} - S_{2n}E)c_n = 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ (H_{n1} - S_{n1}E)c_1 & (H_{n2} - S_{n2}E)c_2 & \dots & (H_{nn} - S_{nn}E)c_n = 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

которую удобнее записывать в виде матричного произведения

$$\begin{pmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0. \quad (2.11)$$

Первая матрица описывает все парные взаимодействия в рассматриваемой системе. Система уравнений (2.10) будет самосогласованной в том случае, если равен нулю определитель

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.12)$$

или сокращенно

$$|\mathbf{H} - \mathbf{SE}| = 0, \quad (2.13)$$

где \mathbf{H} (матрица гамильтониана) составлена из элементов H_{ij} , а матрица \mathbf{S} — из элементов S_{ij} . Исторически выражение (2.12) получило название векового (секулярного) уравнения, а соответствующий оператор называют вековым. Решая это уравнение, можно получить

значения E_i (собственные значения \mathbf{H}), подстановка которых в систему (2.10) приводит к значениям c_{ij} (собственным векторам \mathbf{H}).

Каким образом можно оценить численные значения элементов определителя (2.12) и необходимо ли вообще определять величину отдельных элементов?

Я начну свой ответ с более простой проблемы определения недиагональных элементов матрицы H_{ij} . Обычно для решения этой задачи используют разработанный Робертом Маллигеном метод, получивший название уравнения Вольфсберга—Гельмгольца в честь физиков [3], которые первыми занялись этой проблемой. Основная идея метода заключается в том, что в качестве значений H_{ij} используются взвешенные средние арифметические или средние геометрические значения H_{ij} для атомных орбиталей, т. е.

$$\begin{aligned} H_{ij} &= (1/2)KS_{ij}(H_{ii} + H_{jj}), \\ H_{ij} &= KS_{ij}(H_{ii}H_{jj})^{1/2}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где K — постоянная пересчета, которую обычно полагают равной 1,75. Таким образом, в методе предполагается (и это выглядит достаточно логически убедительным), что взаимодействие орбиталей зависит от степени их перекрывания. Матричный элемент $H_{ii} = \langle \phi_i | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_i \rangle$ в этом случае точно соответствует энергии электрона на атомной орбитали ϕ_i . Эту величину в рассматриваемой нами одноэлектронной модели можно определить разными методами, однако наилучшая оценка, по-видимому, сводится к вычислению усредненного по всем конфигурациям атомного потенциала ионизации (мы рассмотрим эту задачу более подробно в конце главы) и нахождению на этой основе значений энергии для орбиталей $e_{s,p,d}$. Эти значения оказываются отрицательными, из чего следует, что H_{ii} и H_{ij} всегда отрицательны при положительных значениях элементов S_{ij} . Значения S_{ij} в рассматриваемой задаче могут быть найдены численно при использовании слейтеровских орбиталей для каждого из центров. Описанный нами метод параметризации особенно удобен для использования в расширенном методе Хюккеля [4] и в задачах, связанных с расчетом орбиталей в разнообразных органических, неорганических, металлоорганических соединениях и в твердофазных (кристаллических) объектах.

Интересно, однако, что мы до сих пор никак не определяли сам эффективный гамильтониан \mathcal{H}^{eff} , а только оценивали значения его матричных элементов H_{ii} и H_{ij} .

Вы совершенно правы. Дело в том, что из уравнения (2.12) можно вывести еще более простую модель, которая и используется вот уже более шестидесяти лет. Эту модель предложил Эрих Хюккель [5] для систем π -связей в органических молекулах, и она позволяет выразить энергию орбиталей таких молекул, используя только два параметра. Интересно отметить, что хотя Вальтер Хюккель (брать Эриха) много лет убеждал немецких химиков в ценности предлагаемых братом идей, теория в целом долгое время оставалась более популярной не в Германии, а за ее пределами.

Модель Хюккеля долгое время применялась лишь для описания систем π -связей в органических молекулах, однако развитый в ней подход является общим и очень плодотворным. В частности, он позволяет осуществить некоторые дополнительные, но весьма важные упрощения. Во-первых, можно считать равными нулю все интегралы перекрывания S_{ij} (за исключением случаев $i = j$, когда все $S_{ii} = 1$); во-вторых, ввести обозначения $H_{ii} = \alpha_i$ и $H_{ij} = \beta_{ij}$, после чего уравнения (2.11) и (2.12) приобретают вид

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - E & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \beta_{1n} & \beta_{2n} & \dots & \alpha_n - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = 0 \quad (2.15)$$

и

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{12} & \alpha_2 - E & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \beta_{1n} & \beta_{2n} & \dots & \alpha_n - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.16)$$

В третьих, все $H_{ij} = 0$, если атомы не связаны σ -связями, т. е. в зависимости от способа соединения атомов все β_{ij} равняются нулю или некоторой общей величине β (в этом случае нижние индексы, естественно, следует опустить). Если все орбитали относятся к одному типу (например, $p\pi$) и к одинаковым атомам (например, к атомам углерода), то и все величины α_i должны быть равны между собой. Например, для π -системы в циклической частице $C_3H_3^+$ (схема 2.1) вековой определитель равен

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.17)$$

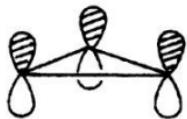


Схема 2.1

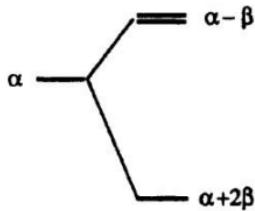


Схема 2.2

и имеет решения $E = \alpha + 2\beta$ и $E = \alpha - \beta$ (дважды). Соответствующая диаграмма молекулярных орбиталей представлена на схеме 2.2.

А можно ли на основе полученного результата определить характер молекулярных орбиталей, т. е. коэффициенты c_i ?

Мы можем сделать выводы о форме орбитали, подставляя полученные значения энергии в уравнение (2.15). Например, для МО с энергией $E = \alpha + 2\beta$ уравнение принимает вид

$$\begin{pmatrix} 2\beta & \beta & \beta \\ \beta & 2\beta & \beta \\ \beta & \beta & 2\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = 0, \quad (2.18)$$

что (после несложных вычислений) дает $c_1 = c_2 = c_3 = 1$. Для небольших систем такие расчеты не представляют труда, а в более сложных случаях можно быстро получить ответ, пользуясь компьютерными программами.

В случае ациклического аллильного радикала (схема 2.3) в матрице гамильтонiana отсутствуют элементы в 1,3-позиции, и вековое уравнение приобретает вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.19)$$

Его решения соответствуют уровням энергии, показанным на схеме 2.4. Общее решение [1, 2] для полиеновой цепочки типа $(\text{CH})_N\text{H}_2$ из N атомов углерода имеет вид

$$E(j) = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/N + 1), \quad (2.20)$$

где j — квантовое число, соответствующее j -ому уровню. Как показано на рис. 2.1 для нескольких первых полиенов, низший уровень

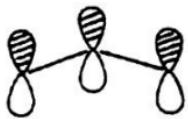


Схема 2.3

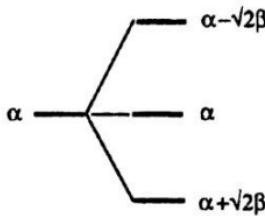


Схема 2.4

энергии всегда соответствует связи между всеми ближайшими соседями. По мере увеличения числа уровней, растет не только энергия, но и число узлов (как и в случае атомных орбиталей). Точно такая же ситуация возникает при рассмотрении гипотетической цепочки из атомов водорода, в которой, естественно, вместо связей, создаваемых 2π -орбиталями атомов углерода, следует рассматривать взаимодействие $1s$ -орбиталей атомов водорода.

Но в таком случае диаграммы энергетических уровней должны иметь много общего, и мы должны обнаруживать некие закономерности?

Конечно, такие закономерности существуют, и, собственно говоря, уравнение (2.20) можно рассматривать в качестве обобщенного уравнения для энергетических уровней одномерной атомарной цепочки. В качестве еще одного примера можно рассмотреть системы, в которых каждый атом связан со всеми остальными (простейшими примерами таких систем служат треугольные структуры H_3 или C_3H_3 , а также тетраэдр H_4). В таких N -атомных частицах, где у каждого атома координационное число Γ , существует лишь одна связывающая орбitalь (с энергией $E = \alpha + \Gamma\beta$) и $(N - 1)$ разрывающих орбиталей с энергиями $E = \alpha + (\Gamma\beta/(N - 1))$. По-видимому, наиболее известными примерами таких соединений могут служить рассматриваемые в гл. 13 циклические системы, в которых (как показано на схеме 2.5) орбitalь с наименьшей энергией всегда имеет энергию $\alpha + 2\beta$, а все остальные орбитали располагаются попарно (за исключением самой высокой по энергии орбитали для циклов с четным числом членов с энергией $\alpha - 2\beta$). Оказывается, что при использовании для описания симметрии таких молекул циклической группы C_n (порядка n) каждое неприводимое представление используется один раз, поэтому все уровни относятся к разным типам симметрии и имеют разные обозначения.

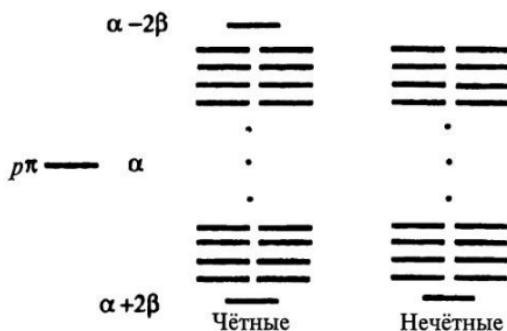


Схема 2.5

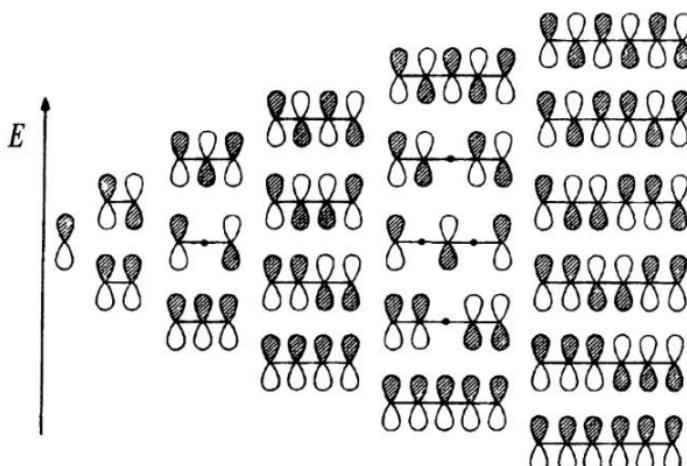


Рис. 2.1. Закономерности в расположении энергетических уровней для нескольких первых соединений полиенового ряда

Интересно, что Вы поставили рядом системы типа H_3 и C_3H_3 , а ранее вместе рассматривали цепочки из атомов водорода и линейные соединения $(CH)_N$. Это наводит на мысль о «топологической» концепции.

Действительно, если использовать введенные Хюккелем (для взаимодействий $1s-1s$ -орбиталей атомов водорода) постоянные α и β в расчетах взаимодействий $2p\pi-2p\pi$ -орбиталей атомов углерода, то энергетические уровни циклических систем H_n (экспериментально известна только одна такая система!) точно совпадают с уровнями соответствующих циклических полиенов.

Можно ли использовать идеи Хюккеля при расчетах гетероядерных систем?

Эти достаточно простые идеи позволяют реально оценить степень взаимодействия и в более сложных случаях. Давайте, например, рассмотрим систему с двумя орбиталами, имеющими разные значения H_{ii} или различную электроотрицательность. Характеристический определитель Хюккеля при этом имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.21)$$

Решая соответствующие уравнения, легко получить в качестве решений значения энергии $E \sim [(\alpha_1 + \alpha_2) \pm (\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2]^{1/2}/2$, что после упрощений и выделения основных членов приводит к приближенным выражениям

$$E \sim \alpha_1 + \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2) \text{ и } \alpha_2 - \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2.22)$$

описывающим связывающие и разрыхляющие орбитали, соответствующие функциям ϕ_1 и ϕ_2 . Энергия стабилизации для связывающей орбитали равна $\epsilon = \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2)$ (мы получим уравнение такого же типа в гл. 7).

Эти простые формулы наглядно демонстрируют, что энергия взаимодействия (т. е. энергия стабилизации) двух орбиталей пропорциональна квадрату интеграла взаимодействия β между ними и обратно пропорциональна разности их энергий (чем меньше отличаются друг от друга энергии орбиталей, тем сильнее взаимодействие между ними). Учитывая, что β зависит от интеграла перекрывания S , можно сказать, что большим значениям S соответствуют и более сильные взаимодействия.

Вы правы, и поэтому, например, при построении молекулярных орбиталей для метана можно вообще не рассматривать $1s$ -орбитали углерода, так как, во-первых, перекрывание мало (эти орбитали сильно сжаты, в результате значения всех элементов H_{ij} близки к нулю), а во-вторых, разница в энергиях между $1s$ -орбиталями водорода и углерода велика. В итоге взаимодействие указанных орбиталей пренебрежимо мало.

Рассмотрим далее первое решение уравнения (2.21), т. е. волновую функцию, соответствующую более низкой по энергии молекулярной орбитали. Заранее зная ответ, мы можем записать решение в виде $\psi = \phi_1 + a\phi_2$, чему соответствует энергия орбитали

$$\begin{aligned} E &\approx \langle \phi_1 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_1 \rangle + 2a \langle \phi_1 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_2 \rangle + a^2 \langle \phi_2 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_2 \rangle \\ &= \alpha_1 + 1a\beta + a^2\alpha_2. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Поскольку $a < 1$, мы можем пренебречь малым вкладом члена, содержащего a^2 . Затем, сравнивая полученное выражение с уравнением (2.21), легко получить соотношения $2a\beta = \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2)$ и $a \approx \beta/(\alpha_1 - \alpha_2)$. Таким образом, чем сильнее взаимодействие между двумя орбиталами (его можно выразить либо через интеграл взаимодействия β , либо через разность энергий $\alpha_1 - \alpha_2$ состояний), тем больше будет значение коэффициента, соответствующего доли верхней атомной орбитали в нижней молекулярной орбитали. Другими словами, чем больше разница между энергиями двух взаимодействующих орбиталей, тем больше нижняя по энергии молекулярная орбиталь похожа на нижнюю атомную орбиталь исходной системы. Аналогичные рассуждения можно, конечно, применить и при рассмотрении верхней молекулярной орбитали.

Все изложенное напомнило мне теорию электроотрицательности атомов. Можно ли связать ее с диаграммами молекулярных орбиталей, получаемых в описываемой теории?

Количественные и качественные закономерности, связанные с понятием электроотрицательности (обозначаемой обычно греческой буквой χ), интенсивно исследовались в течение многих лет, поскольку это понятие чрезвычайно полезно, несмотря на очевидную расплывчатость и неопределенность исходных определений. Лайнус Полинг [6] охарактеризовал электроотрицательность как «способность атома в молекуле притягивать к себе электроны». Напомню, что он предложил также схему расчета, в которой разность электроотрицательностей связана с избыточной энергией связи (параметр Δ) в двухатомной молекуле АВ простым соотношением

$$\chi_A - \chi_B = K\Delta^{1/2}.$$

Обозначая энергию связи XY через D_{XY} , можно выразить величину Δ в форме

$$\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}. \quad (2.24)$$

Сам Полинг считал коэффициент K равным $23^{-1/2}$ (это дает область значений для χ от 0 до 4) и предложил считать $\chi_F = 4,0$.

Роберт Малликен определил электроотрицательность как среднее между потенциалом ионизации и сродством к электрону. Основную идею такого подхода легко понять на примере диаграммы МО для молекулы HF (см. рис. 6.1), где связывающая орбиталь построена из орбиталей и водорода, и фтора. Выше мы говорили о том,

что относительная доля участия атома водорода в связывающей орбитали обратно пропорциональна разности энергий ΔE исходных орбиталей (в данном случае это $2p$ -орбитали фтора и $1s$ -орбитали водорода), т. е. приблизительно равна разности их потенциалов ионизации. Если написать для связывающей орбитали выражение

$$\psi = a\phi_H + b\phi_F, \quad (2.25)$$

то выполняется неравенство $b/a > 1$, поскольку связывающая орбиталь по энергии ближе к атомной орбитали фтора. Это соотношение растет с увеличением разности энергий или электроотрицательностей по шкале Малликена. Чем больше отношение b/a , тем в большей степени электронная плотность локализуется на атоме фтора (естественно, что при очень большой разности энергий орбиталь просто превратится в обычную $2p$ -орбиталь фтора).

Интересно, что полученные результаты почти точно соответствуют исходным идеям Полинга, но сформулированы с использованием представлений об орбиталах.

Действительно, сходство очевидно. Кроме того, проблему можно рассмотреть, используя экспериментально получаемые значения энергии ионизации соответствующих атомов. При этом электроотрицательность системы можно определить уравнением

$$\chi = \frac{n_s e_s + n_p e_p}{n_s + n_p}, \quad (2.26)$$

т. е. в виде взвешенной суммы конфигурационно усредненных атомных потенциалов ионизации $e_{s,p}$. Естественно, вы можете спросить, что подразумевается под конфигурационным усреднением? Дело в том, что в многоэлектронном атоме одному варианту заполнения орбиталей (например, валентных p -орбиталей) несколькими электронами могут соответствовать несколько состояний, различающихся энергиями из-за различий в кулоновском и обменном взаимодействиях. Например, одно может быть синглетным, а другое — триплетным. Учитывая веса всех таких состояний, мы определяем усредненную энергию. Расчет электроотрицательности таким способом был осуществлен Алленом [7], а получаемые при этом значения представлены в виде диаграммы на рис. 2.2. Возможно, по сути это более современная формулировка определения Малликена. В табл. 2.1 приведены значения электроотрицательности ряда элементов по шкалам Полинга, Малликена и Аллена.

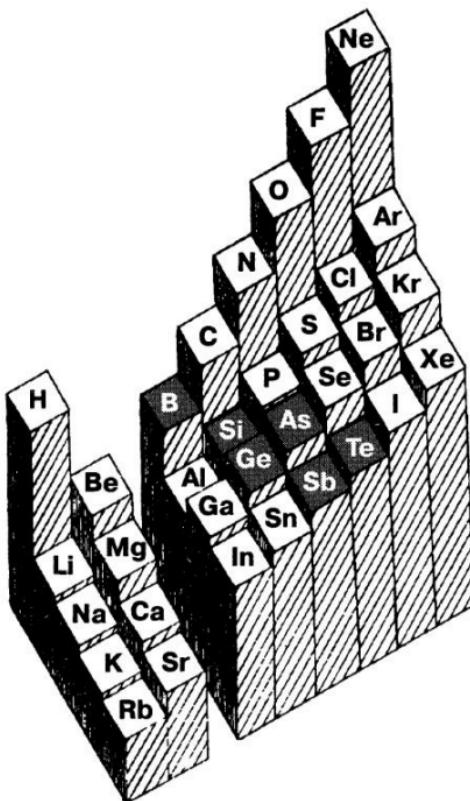


Рис. 2.2. Электроотрицательность химических элементов по Аллену (перепечатывается из работы [7] с разрешения American Chemical Society)

Электроотрицательность можно также определить, используя представление о псевдопотенциалах, вводимых ниже (см. рис. 4.2). Действительно, поскольку энергия ионизации должна быть пропорциональна величине $(1/r)$, где r — расстояние от электрона до ядра, то она должна быть (строгое доказательство этого утверждения дано в работе [8]) также пропорциональна радиусу псевдопотенциала R_c , т. е. электроотрицательность может быть записана в виде

$$\chi = c_1(1/r_s) + c_2(1/r_p), \quad (2.27)$$

где r_s и r_p — радиусы s - и p -орбиталей (величины R_c для некоторых орбиталей представлены на рис. 4.2), а c_i — коэффициенты нормировки.

Существует также интересная связь между вводимым в этой главе представлением об электроотрицательности и теорией так называемых жестких и мягких кислот и оснований [9, 10].

Таблица 2.1

**Электроотрицательность химических элементов
по шкалам Полинга, Маликена и Аллена**

Атом	χ_P	χ_M	χ_A	Атом	χ_P	χ_M	χ_A
H	2,20	3,06	2,30	Ga	1,81	1,34	1,76
Li	0,98	1,28	0,91	Ge	2,01	1,95	1,99
Be	1,57	1,99	1,58	As	2,18	2,26	2,21
B	2,04	1,83	2,05	Se	2,55	2,51	2,42
C	2,55	2,67	2,54	Br	2,96	3,24	2,69
N	3,04	3,08	3,07	Kr		2,98	2,97
O	3,44	3,21	3,61	Rb	0,82	0,99	0,71
F	3,98	4,42	4,19	Sr	0,95	1,21	0,96
Ne		4,60	4,79	In	1,78	1,30	1,66
Na	0,93	1,21	0,87	Sn	1,96	1,83	1,82
Mg	1,31	1,63	1,29	Sb	2,05	2,06	1,98
Al	1,61	1,37	1,61	Te	2,10	2,34	2,16
Si	1,90	2,03	1,92	I	2,66	2,88	2,36
P	2,19	2,39	2,25	Xe	2,60	2,59	2,58
S	2,58	2,65	2,59	Cs	0,79		
Cl	3,16	3,54	2,87	Ba	0,89		
Ar		3,36	3,24	Tl	2,04		
K	0,82	1,03	0,73	Pb	2,33		
Ca	1,00	1,30	1,03	Bi	2,02		

ЛИТЕРАТУРА

1. Streitweiser A., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons (1961).
2. Heilbronner E. and Bock H., *The HMO Model and its Applications*, John Wiley & Sons (1976).
3. Wolfsberg M. and Helmholz L., *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952); McGlynn S. P., Vanquickenborne L. G., Kinoshita M. and Carroll G. G. (eds), *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rheinhart and Winston (1972).
4. Hoffmann R., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1962).
5. Hückel E., *Z. Phys.*, **70**, 204 (1931).
6. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell University Press (1960).

7. Allen L. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 9003 (1989).
8. Zunger A., in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1, O'Keeffe M. and Navrotsky A. (end), Academic Press (1981).
9. Parr R. G. and Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7512 (1983).
10. Pearson R. G., *J. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987); *Inorg. Chem.*, **23**, 734 (1988).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Dewar M. J. S. And Dougherty R. C., *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum (1975).
- Dewar M. J. S., *Theory of Molecular Orbitals*, McGraw-Hill (1969).
- Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. von R. and Pople J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons (1986).
- Hout R. F., Pietro W. J. and Hehre W. J., *A Pictorial Approach to Molecular Structure and Reactivity*, John Wiley & Sons (1984).
- Kutzelnigg W., *Angew. Chem.*, **35**, 573 (1996).
- McWeeney R., *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press (1989).
- Pearson R. G., *Accts. Chem. Res.*, **23**, 1 (1993).
- Pople J. A. and Beveridge D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill (1970).
- Richards W. G. and Cooper D. L., *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, 2nd Edition, Oxford University Press (1982).
- Sanderson R. T., *Chemical Bond and Bond Energy*, Academic Press (1976).
- Webster B., *Chemical Bonding Theory*, Blackwell (1990).
- Yates K., *Hückel Molecular Orbital Theory*, Academic Press (1978).

ГЛАВА 3

ЧЕМ РАЗЛИЧАЮТСЯ ГИБРИДЫ sp^3 И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ МЕТАНА?

Читателю может показаться, что теоретическое рассмотрение химической связи для двухатомных молекул элементов главных групп (которое служит введением в общую теорию молекулярных орбиталей) принципиально отличается от методов, требуемых для описания органических молекул. Хотя молекулярные орбитали используются в правилах Вудворда—Хофмана [1], для описания связывания в одной из важнейших органических молекул — метане — используют гибридные sp^3 -орбитали [2]. Принято считать, что молекула метана возникает из-за перекрывания 1s-орбиталей атомов водорода с орбиталями атома углерода, который при этом «готов для связывания», т. е. имеет четыре гибридные sp^3 -орбитали, направленные к вершинам тетраэдра. В теории молекулярных орбиталей образование метана выглядит совершенно по-иному. На рис. 3.1 и 3.2 представлены эти две разные картины построения внутримолекулярных связей. Принципиальная разница заключается в том, что молекулярные орбитали «делокализованы» по всему объему молекулы, в то время как гибридные орбитали «локализованы» между связываемыми парами атомов. Последнему представлению, очевидно, противоречит то, что максимальная степень вырождения для точечной группы T_d равна трем ($t_{1,2}$), т. е. в заданной структуре просто не могут существовать четыре эквивалентных гибридных уровня с одинаковой энергией, описывающие такие связи. В то же время стандартный подход химиков-органиков тоже нельзя считать совершенно ошибочным, хотя бы потому, что размещение электронов по молекуле для описания реакций — это очень старая и весьма эффективная модель. Идеи Льюиса давно стали совершенно естественными как для органической, так и для неорганической химии, так что нам надо лишь понять и описать связь между моделями.

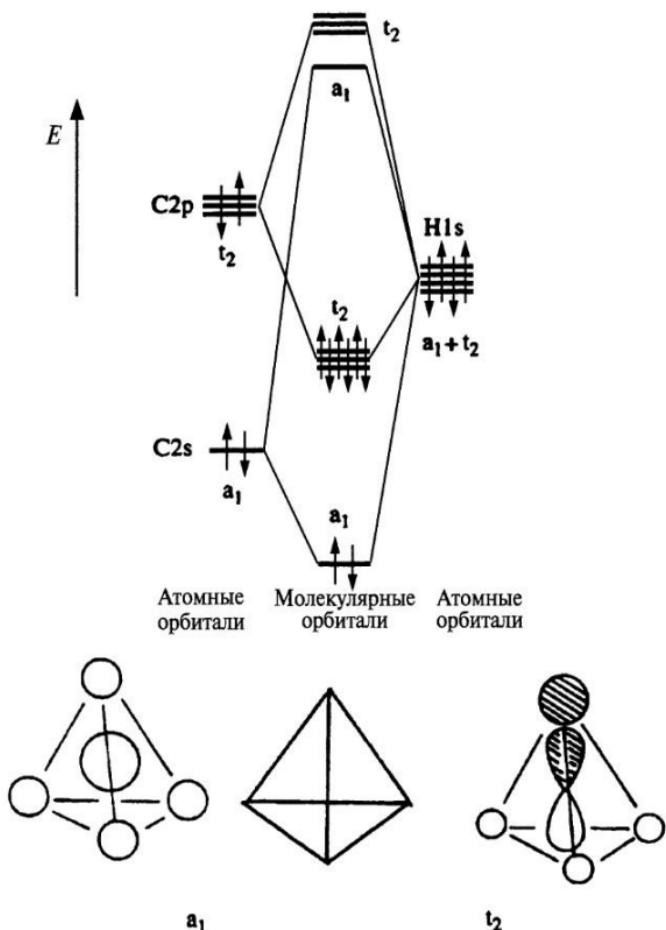


Рис. 3.1. Диаграмма молекулярных орбиталей для метана (показана только одна компонента набора t_2)

Один из очевидных и принципиальных недостатков основанного на уравнении (1.5) метода молекулярных орбиталей заключается в том, что молекулярные орбитали, вообще говоря, делокализованы по всем составляющим молекулу атомам, из-за чего в достаточно больших молекулах необходимо рассматривать очень большое число орбиталей. Огромное преимущество подхода, основанного на локализованных орбиталях, состоит в возможности отождествления определенной пары электронов с конкретной химической связью (как в структурах Льюиса). Эффективность такого подхода в конкретных задачах можно продемонстрировать целым рядом ярких примеров. Так, длина связи С—Н в углеводородах обычно составляет около

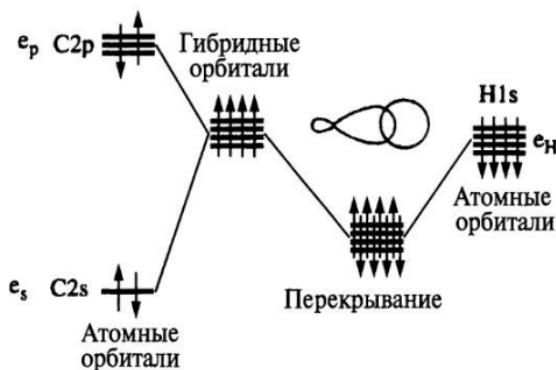


Рис. 3.2. Диаграмма локализованного представления гибридных sp^3 -орбиталей метана (на рисунке показана только одна орбиталь из четырех), направленных к вершинам тетраэдра

1,08 Å, ее силовая постоянная около $500 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, а энергия порядка 405 кДж/моль. Аналогичное постоянство наблюдается и для параметров ненапряженных связей С—С. Например, добавление звена CH₂ в насыщенную углеводородную цепочку повышает энталпию образования на величину 346 кДж/моль (для углерода) + $2 \cdot 411 \text{ кДж/моль}$ (для двух атомов водорода) = 1168 кДж/моль. Такой алгоритм вычисления дает точность 1–2% (по сравнению с экспериментом). Модель молекулярных орбиталей не позволяет получать такие результаты, что заставляет нас вновь задуматься о том, какой из двух подходов более правильный. В действительности оба подхода одинаково «точны», но ниже будет показано, что при использовании локализованной модели по схеме на рис. 3.2 существуют некоторые достаточно жесткие ограничения.

Давайте начнем более детальное рассмотрение не с CH₄, а с более простой молекулы BeH₂, которую обычно считают линейной и описывают (в рамках локализованной модели) схемой 3.1. Две пары электронов занимают две локализованные связывающие орбитали Be—H, построенные из орбиталей 2s и 2p центрального атома, а именно гибридных sp -орбиталей. Диаграмма молекулярных орбиталей BeH₂ показана на рис. 3.3, а. Как и диаграмма на рис. 3.1, она может служить простым и наглядным примером методики построения диаграмм такого типа [3]. Слева представлены неприводимые представления орбиталей центрального атома, а справа — орбиталей лигандов, что позволяет построить общую схему энергетических уровней, выбирая пары орбиталей одинаковой симметрии. Энергии исходных орбиталей $e_{s,p}$ соответствуют атомным орбиталям s и p .

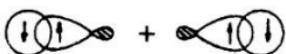


Схема 3.1

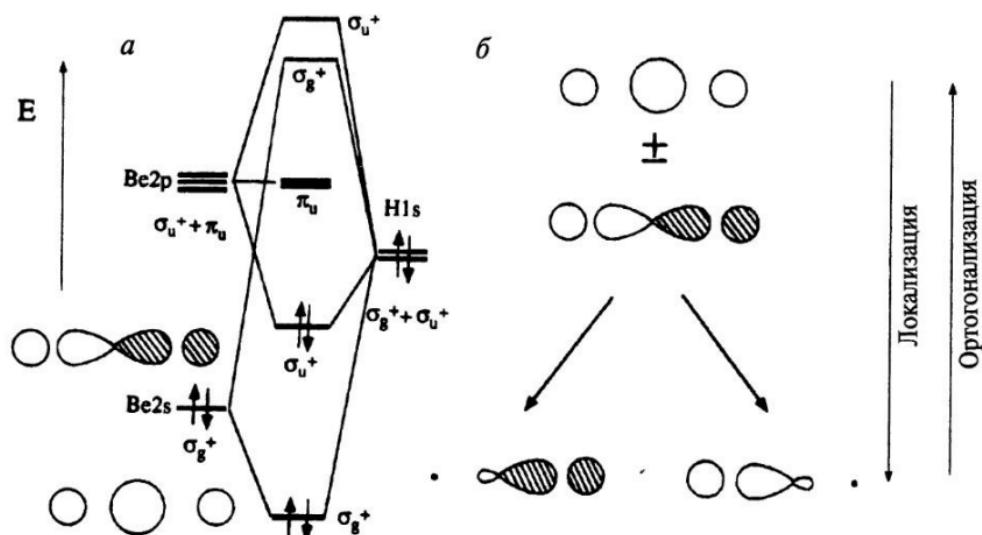


Рис. 3.3. *a* — Диаграмма молекулярных орбиталей для линейной молекулы BeH_2 . Показаны формы орбиталей σ_g^+ и σ_u^+ ; *б* — образование локализованных орбиталей из линейной комбинации двух занятых орбиталей. Ортогонализация локализованных орбиталей позволяет снова получить пару молекулярных орбиталей

В этой ситуации очень важно, что волновые функции для обеих занятых молекулярных орбиталей распределены по всем трем атомам описываемой системы. В результате мы получаем две связывающие молекулярные орбитали и две связи $\text{Be} - \text{C}$, так что средний порядок связи $\text{Be} - \text{C}$ (говоря о порядке в самом простом смысле этого термина) равен единице.

На самом деле все обстоит сложнее. Заметьте, что при «разумной», специально подобранный линейной комбинации (показанной на рис. 3.3, б) даже из двух занятых орбиталей можно получить две разные волновые функции, являющиеся зеркальными отражениями друг друга. Такие функции очень похожи на «локализованные»

орбитали, описывающие данную молекулу, и их часто называют орбиталями связи [4].

Но ведь эти функции не ортогональны!

Совершенно верно. Более того, они даже не преобразуются по неприводимому представлению точечной группы молекулы ($D_{\infty h}$), а их ортогонализация приводит к процессу, обратному локализации; в результате мы возвращаемся к паре исходных МО (рис. 3.3,б).

Аналогичная ситуация и для молекулы метана, молекулярные и локализованные орбитали которой приведены на рис. 3.1 и 3.2. Диаграмма молекулярных орбиталей соответствует триплету связывающих орбиталей (симметрии t_2), которые вообще не содержат орбиталь $2s$ углерода, а также более низкую по энергии орбиталь a_1 , не включающую орбиталь $2p$ углерода.

Интересно, что все это не нарушает общего правила, в соответствии с которым волновые функции должны удовлетворять требованиям симметрии точечной группы.

Вы правы, и на схеме 3.2 показано, как локализованные орбитали для метана (в качестве примера выбрана орбиталь, соответствующая одной из компонент t_2) могут быть получены из делокализованных по принципу, использованному выше для молекулы BeH_2 . Строго говоря, приведенная диаграмма не может считаться «правильной», поскольку, как отмечалось выше, в соответствии с теорией групп молекула не может иметь четыре вырожденные орбитали при данной геометрии, однако при анализе можно воспользоваться некоторыми дополнительными соображениями, полученными из экспериментальных данных. На рис. 3.4 приведен фотоэлектронный спектр молекулы метана [5], на котором четко различимы два пика: один очень близок по энергии к $2s$ -орбитали углерода (орбиталь a_1 на диаграмме молекулярных орбиталей), а второй — к $1s$ -орбитали водорода (орбитали t_2 на диаграмме) и имеет большую интенсивность.

Из этого можно заключить, что экспериментальные данные подтверждают только теорию молекулярных орбиталей, а не локализованную модель, соответствующую рис. 3.2.

Я думаю, что они всего лишь доказывают, что мы должны крайне осторожно пользоваться моделью локализованных орбиталей при рассмотрении фотоэлектронных спектров молекул. Для решения

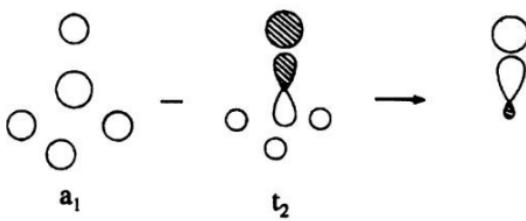


Схема 3.2

проблемы, как показал когда-то еще Леннард-Джонс [4], мы должны получить выражения для волновых функций основного электронного состояния всей молекулы. Давайте начнем с рассмотрения простейшей системы, состоящей из двух электронов (обозначим их просто 1 и 2) и двух орбиталей, которая может соответствовать, например, молекуле метилена (схема 3.3). Для полноты картины мы должны включить в волновую функцию дополнительные переменные электронного спина (величины α и β , соответствующие значениям $\pm 1/2$) и пространственные переменные $\xi_{1,2}$, описывающие две разные молекулярные орбитали системы из двух электронов. Локализованные орбитали представлены на схеме 3.4, мы можем, как и в случае молекулы BeH_2 , построить локализованные орбитали на основе линейных комбинаций типа $\xi_1 \pm \xi_2$. Волновую функцию какого-либо состояния можно записать в виде

$$\Psi = \xi_1(1)\alpha(1)\xi_2(2)\beta(2), \quad (3.1)$$

что равнозначно выражению

$$\Psi = \xi_1(2)\alpha(2)\xi_2(1)\beta(1). \quad (3.2)$$

Однако по принципу Паули полная волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке электронов (т. е. должна менять знак). Этот запрет можно учесть, записав полную волновую функцию в форме

$$\Psi = \xi_1(1)\alpha(1)\xi_2(2)\beta(2) - \xi_1(2)\alpha(2)\xi_2(1)\beta(1) \quad (3.3)$$

или

$$\Psi = \begin{vmatrix} \xi_1(1)\alpha(1) & \xi_2(1)\beta(1) \\ \xi_1(2)\alpha(2) & \xi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix}. \quad (3.4)$$

Легко проверить, что при обмене электронов (т. е. при перестановке индексов 1 и 2 соответствующим оператором \mathcal{P}_{12}) полная

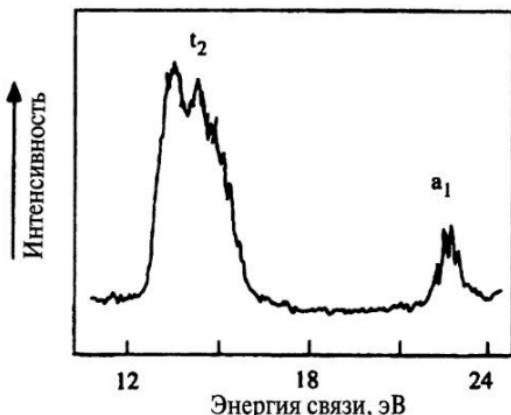


Рис. 3.4. Фотоэлектронный спектр молекулы метана. Относительные интенсивности двух пиков зависят (через сечения процессов фотоионизации) от длины волны ионизирующего излучения



Схема 3.3



Схема 3.4

волновая функция меняет знак

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{12}\Psi &= \xi_1(2)\alpha(2)\xi_2(1)\beta(1) - \xi_1(1)\alpha(1)\xi_2(2)\beta(2) \\ &= -\xi_1(1)\alpha(1)\xi_2(2)\beta(2) + \xi_1(2)\alpha(2)\xi_2(1)\beta(1) \\ &= -[\xi_1(1)\alpha(1)\xi_2(2)\beta(2) - \xi_1(2)\alpha(2)\xi_2(1)\beta(1)]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Уравнение (3.4) называется определителем Слейтера и представляет волновую функцию в виде антисимметричной комбинации произведений. Обозначая для удобства записи произведения со спиновыми переменными типа $\xi_j(i)\beta(i)$ как $\psi_{a,b}(i)$, можно переписать уравнение (3.4.) в форме

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

либо еще короче $\mathcal{A}(\psi_a \bar{\psi}_a \psi_b \bar{\psi}_b)$ или $|\psi_a \bar{\psi}_a \psi_b \bar{\psi}_b|$, где \mathcal{A} – антисимметризующий оператор, а функции с чертой сверху соответствуют электронам с противоположным направлением спина.

Мне кажется, что эти выражения можно рассматривать как иную форму записи принципа запрета Паули. Если одна и та же

спиновая орбиталь описывает два электрона (т. е. $\psi_a = \psi_b$), то в определителе Слейтера два столбца будут совпадать и полная волновая функция станет равна нулю (физически бессмысленный результат). Следовательно, электроны в атоме или молекуле должны описываться разными спиновыми орбитальями (возможна другая формулировка: два электрона с одинаковым спином не могут занимать одну и ту же атомную или молекулярную орбиталь).

Вы правы, причем это можно доказать достаточно просто и ясно. Давайте рассмотрим, к чему приводит замена базисных функций $\xi_j(i)$ или $\psi(i)$ в вековом детерминанте. Основное свойство определятелей выражается уравнением (3.7)

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & (\lambda a + b) \\ c & (\lambda c + d) \end{vmatrix} = ad - bc, \quad (3.7)$$

которое выполняется при любых значениях λ . С его помощью легко получить ряд простых соотношений

$$\begin{aligned} \Psi &= \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} \psi_a(1) + \psi_b(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) + \psi_b(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] & \frac{1}{2} [\psi_b(1) - \psi_a(1)] \\ [\psi_a(2) + \psi_b(2)] & \frac{1}{2} [\psi_b(2) - \psi_a(2)] \end{vmatrix} \\ &= -\frac{1}{2} \begin{vmatrix} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] & [\psi_a(1) - \psi_b(1)] \\ [\psi_a(2) + \psi_b(2)] & [\psi_a(2) - \psi_b(2)] \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Помимо перехода к новым нормировочным константам, мы превратили состояние, описываемое базисными орбиталями ψ_a и ψ_b , в состояние описываемое комбинациями функций $\psi_a + \psi_b$ и $\psi_a - \psi_b$. Для молекулы метилена это позволяет сразу перейти от делокализованной модели (в которой один электрон находится в состоянии ξ_1 , а второй — в состоянии ξ_2) к локализованной (с одним электроном, находящимся в состоянии $\xi_1 + \xi_2$, а другим — в состоянии $\xi_1 - \xi_2$), причем оба описания *полной* волновой функции основного электронного состояния эквивалентны. Двухэлектронная задача рассматривалась

нами лишь в качестве простого примера, поскольку решение даже для молекул типа BeH_2 и CH_4 значительно более сложное.

Обладают ли комбинации функций $\psi_a \pm \psi_b$ и $\xi_1 \pm \xi_2$ какими-то особыми свойствами?

Нет, эти комбинации функций сами по себе ничем не выделяются, их можно выбирать произвольно, что видно из соотношений типа (3.8). Мы выбрали те, которые относятся к «эквивалентным» орбиталам и «удобны» с химической точки зрения, поскольку направлены к атомам водорода (т. е. соответствуют химическим связям). Формальное определение эквивалентности наборов орбиталей заключается в том, что каждый из наборов может быть преобразован в другой при использовании операций симметрии точечной группы молекулы. Хотя выбор может быть произвольным, обычно выбирают связевые или гибридные орбитали таким образом, чтобы минимизировать взаимное электростатическое отталкивание электронов (в гл. 17 эта проблема обсуждается более подробно в связи с моделью ОЭПВО). Кроме того, следует помнить, что существуют другие и очень интересные подходы к проблеме определения «места» связей внутри молекулы [6, 7].

Таким образом, для описания полной волновой функции молекулы совершенно безразлично, будем ли мы пользоваться базисным набором делокализованных орбиталей или полученным из него набором локализованных орбиталей. Но в каких случаях годятся оба подхода, а когда только один из них?

Приведенные выше доводы показывают, что, вообще говоря, для каждой наблюдаемой переменной, которая связана со всеми электронами системы, оба подхода эквивалентны. В качестве двух примеров можно рассмотреть полную энергию и электронную плотность, причем последняя имеет особое значение при обсуждении химических связей, поскольку с ней связана проблема отталкивания электронов. Оба подхода адекватны при рассмотрении полного набора электронов, т. е. для описания «коллективных» свойств [8]. Однако в некоторых ситуациях рассматриваемые характеристики не связаны с полным набором электронов, и тогда эквивалентность исчезает. Например, фотоэлектронные спектры возникают благодаря возбуждению отдельных электронов, вследствие чего модель локализации оказывается непригодной, и для интерпретации получаемых спектров следует описывать молекулярные орбитали в рамках

модели делокализованных электронов (как это и было сделано выше на рис. 3.4). Для описания таких систем (и соответствующих им физических характеристик) схема, приведенная на рис. 3.2, совершенно непригодна. В то же время для изучения химических связей в молекулах и твердых телах удобнее всего конструировать гибридные орбитали (типа sp^3 и др.).

А существуют ли другие экспериментальные методы сравнения указанных подходов?

Кристофер Брион [9] провел очень тонкие эксперименты с фотоэлектронами, результаты которых лишь подтвердили правильность схемы молекулярных орбиталей, показанной на рис. 3.1. Для наглядности представьте себе билльярдный стол, частично закрытый материей, под которой двигается шар. Можем ли мы проследить за его движением, не поднимая ткань и не заглядывая под нее? Для определения некоторых параметров его поведения можно, например, запустить в систему еще один шар (с заданным импульсом) и измерить скорость шаров, когда они появятся в поле зрения после столкновения (разумеется, движение шаров по поверхности воображаемого стола должно происходить без трения и т. п.). Именно так может поступить исследователь, «запуская» в молекулу дополнительный электрон и измеряя импульс электронной пары, испускаемой атомом. На жargonе физиков, работающих с высокоэнергетическими частицами, этот метод иногда называют просто ($e - 2e$)-спектроскопией (подразумевая, что один электрон поступает в систему, а два выбываются). Результаты таких измерений показывают, что энергия наиболее прочно связанных электронов (рис. 3.1) действительно соответствует движениям по круговым (s -орбитам) вокруг ядра углерода, а движение менее прочно связанных электронов соответствует « p -типу», что полностью согласуется с моделью молекулярных орбиталей. Более того, результаты экспериментов демонстрируют полное отсутствие гибридных sp^3 -орбиталей.

Из данных рис. 3.3 и схемы 3.2 можно сделать достаточно общий вывод, что если молекула содержит N пар электронов на N связывающих орбиталях, то они могут быть локализованы с образованием N двухцентровых двухэлектронных связей. Естественно, возникает вопрос о том, что следует делать в тех случаях, когда число электронных пар меньше, чем число связей, «предсказываемых» химиками для данной системы?

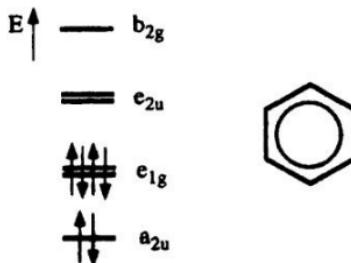


Схема 3.5

В таких ситуациях можно предложить два выхода — воспользоваться делокализованной моделью либо построить «связывающие орбитали», относящиеся к большему числу атомов. Примером первого подхода может служить общеизвестное изображение молекулы бензола с кругом в центре шестиугольника (схема 3.5, справа). В действительности эта структура имеет лишь три пары электронов, соответствующих π -связям, и шесть замкнутых в кольцо связей С — С. Интересно отметить, что при рассмотрении σ -связей С — С и С — Н всегда используется модель локализованных орбиталей, в то время как для набора π -связей по необходимости всегда применяется делокализованная модель. (В качестве альтернативы можно использовать набор резонансных структур.) Таким образом, разные модели могут использоваться одновременно для описания одной молекулы.

Применение модели локализованных электронов выходит далеко за рамки теории валентных связей. Она используется (аналогично методу молекулярных орбиталей) как для количественных расчетов, связанных с уравнением (3.7), так и для качественной оценки свойств структур в самых разных отраслях химии. Забавно, но одно из приложений модели локализованных орбиталей используется даже при построении делокализованной системы σ -связей в молекулах и твердых телах. На схеме 3.6 показаны два соседних атома (например, в насыщенных углеводородах), связанных гибридными орбитальми (для простоты будем полагать, что они относятся к типу sp^3). На схеме указаны два интеграла взаимодействия, один из которых соответствует связи двух соседних атомов, а второй — взаимодействию гибридных орбиталей на одном атоме (так называемое одноцентровое взаимодействие). Учет взаимодействия гибридных орбиталей на одном атоме может показаться странным, но выше мы уже отмечали, что такие локализованные орбитали не ортогональны.

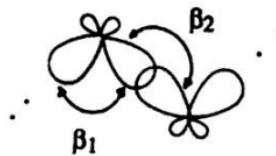


Схема 3.6

Для проверки возможности применения этой простой модели мы выпишем волновые функции $\xi_{1,2}$ для двух гибридных sp^3 -орбиталей (на одном и том же атоме) в виде

$$\begin{aligned}\xi_1 &= (1/2)(\phi_s + \phi_x + \phi_y + \phi_z) \\ \xi_2 &= (1/2)(\phi_s - \phi_x + \phi_y - \phi_z),\end{aligned}\quad (3.9)$$

где ϕ_i соответствуют атомным s -, p_x -, p_y - и p_z -орбиталям. Интеграл взаимодействия орбиталей равен

$$\beta_1 = (1/4)\langle(\phi_s + \phi_x + \phi_y + \phi_z)|\mathcal{H}^{\text{eff}}|(\phi_s - \phi_x + \phi_y - \phi_z)\rangle,\quad (3.10)$$

где \mathcal{H}^{eff} — эффективный гамильтониан рассматриваемой системы. Решение

$$\beta_1 = (1/4)(e_s - e_p)\quad (3.11)$$

дает энергию стабилизации, равную одной четвертой разности энергии уровней s и p . Для атомов углерода (например, в алмазе или циклогексане) эти энергии равны 19,4 и $-10,7$ эВ, чему соответствует значение $\beta_1 = 2,2$ эВ. В полисиленах энергии атомных орбиталей иные, им соответствует меньшее значение 1,8 эВ, что (как будет показано ниже) подтверждается спектроскопическими измерениями. Значение интеграла взаимодействия β_2 зависит от межатомного расстояния.

Как видно из рис. 3.5, даже такая простая модель оказывается полезной для выяснения причины возникновение запрещенной зоны в алмазе и оценки ее ширины [10]. Величина β_2 связана с разностью уровней локализованных связывающих и несвязывающих орбиталей для всех рассматриваемых пар атомов, а ширина запрещенной зоны определяется одноцентровым взаимодействием на отдельном атоме. Более точный расчет по предлагаемой модели позволяет получать полную зонную структуру рассматриваемых веществ.

А нельзя ли применить предлагаемый подход к более сложным молекулам и вычислить, например, разницу энергий между

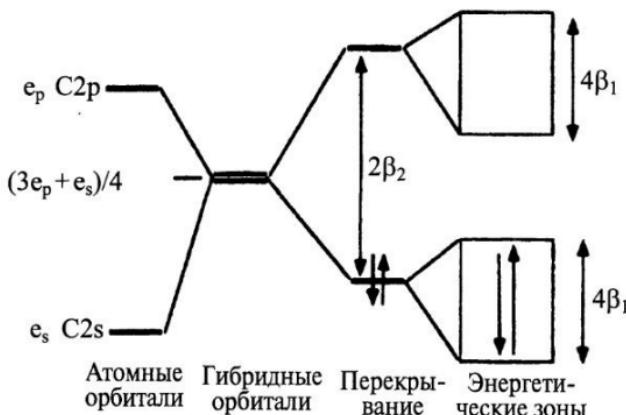


Рис. 3.5. Схема формирования зонной структуры алмаза. Величина β_2 связана с разностью энергетических уровней локализованных связывающих и несвязывающих орбиталей для всех пар связанных атомов. Ширина энергетических зон определяется одноцентровым взаимодействием (β_1). И валентная зона, и зона проводимости асимметричны относительно уровней энергии гибридных связывающих и разрыхляющих орбиталей (нижний край зоны расположен ниже соответствующего уровня на $3\beta_1$). Более подробную информацию см. в [Pettifor D. G. *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. Oxford University Press, 1995]

высшей заполненной и низшей свободной орбиталями (ВЗМО и НСМО) в углеводородах с различной топологической структурой?

В принципе, такое рассмотрение возможно, однако в каждом конкретном случае следует сперва проверить применимость самой делокализованной модели (например, интервал ВЗМО–НСМО не относится к колективным свойствам). Давайте в качестве примера попробуем оценить энергию ионизации в гомологическом ряду пермелированных силанов (см. ниже таблицу на схеме 3.7). Ее значения связаны с σ -связями, и мы можем использовать для расчетов модель, предложенную выше для молекулы метана. Если каждая σ -связь действительно локализована между двумя соседними атомами кремния, то на фотоэлектронных спектрах молекул должны наблюдаться соответствующие пики, положения которых должны совпадать для всех членов гомологического ряда (при условии, что все расстояния Si–Si в этих соединениях одинаковы). Однако экспериментальные данные демонстрируют несколько типов ионизации. Для начала предположим, что два электрона в изолированной связи

$H_3Si-SiH_3$	$H_3Si-SiH_2-SiH_3$	$H_3Si-SiH_2-SiH_2-SiH_3$
8.69 эВ	9.19 8.22	8.00 8.78 9.38
$Si(SiH_3)_4$ циклический ($SiH_2)_5$		циклический ($SiH_2)_6$
8.26 эВ	7.80 8.90	7.75 8.16 9.18

Схема 3.7

$Si-Si$ занимают орбиталь с энергией α_{Si-Si} (ее значение связано с введенным выше параметром β_2). Взаимодействие соседних связей описывается членом β_1 (см. схему 3.6), так что мы можем записать вековые определители (эта процедура описана выше в гл. 2) для всех молекул, перечисленных в таблице на схеме 3.7, а затем выразить энергию всех занятых орбиталей в форме $E = \alpha_{Si-Si} + x\beta_1$. Например, для циклической молекулы $(SiH_2)_5$ определитель имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (3.12)$$

где (для упрощения записи) в обозначениях опущены нижние индексы. Топологически описываемая система эквивалентна структуре $p\pi$ -орбиталей циклопентадиена.

Решение уравнения (3.12) дает значения энергий для орбиталей σ -связей в рассматриваемой молекуле, что позволяет (после некоторых расчетов с использованием данных схемы 3.7) получить диаграмму, приведенную на рис. 3.6 [11]. Из нее можно легко определить два параметра используемой модели: $\alpha_{Si-Si} = 8,7$ эВ и $\beta_1 = \beta_{Si-Si/Si-Si} = 0,5$ эВ. (Для сравнения укажем, что соответствующее значение $\beta_{C-C\pi/C-C\pi}$, получаемое из аналогичных спектральных характеристик, составляет $\sim 0,6$ эВ.)

Однако получается, что представление о гибридах используется и в методе молекулярных орбиталей.

На самом деле термин «гибридная орбиталь» используется в двух достаточно разных значениях, и необходимо сразу подчеркнуть это

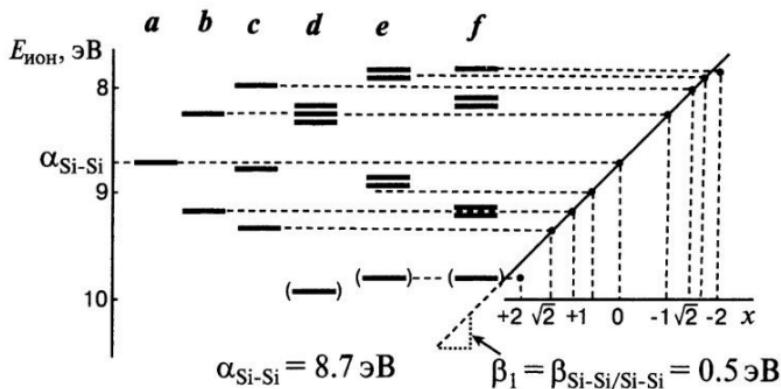


Рис. 3.6. Сравнение экспериментальных значений энергии фотоэмиссии для некоторых полисиланов со значениями относительной интенсивности, предсказываемыми теорией. Отрезки сплошных прямых соответствуют наблюдаемым пикам фотоэлектронного спектра молекул (вырождение уровней которых предсказывает теория), а отрезки в скобках — пикам, которые не наблюдаются в эксперименте. Масштаб диаграммы установлен в соответствии с теоретическим расчетом (пунктирные линии). Внизу справа приведены значения энергии, рассчитанные по формуле $E = \alpha_{\text{Si-Si}} + x\beta_1$ ($\beta_1 = \beta_{\text{Si-Si/Si-Si}}$). Наилучшее совпадение соответствует значением $\alpha_{\text{Si-Si}} = 8,7 \text{ эВ}$ и $\beta_{\text{Si-Si/Si-Si}} = 0,5 \text{ эВ}$ (по данным работы [11], буквами *a* – *f* обозначены молекулы из схемы 3.7)

различие. Первое из них (именно то, которое подробно обсуждалось выше) относится к волновым функциям направленного типа, построенным на основе некоторых химических представлений или даже «предрассудков» (в качестве простейшего примера можно привести sp^3 -орбитали в молекуле метана). Второе значение термина «гибрид» связано с автоматическим (формальным) объединением или перемешиванием молекулярных орбиталей, обладающих одинаковой симметрией. Например, одна из граничных орбиталей, показанных на схеме 3.3, представляет собой просто $2p$ -орбitalь атома углерода (с симметрией b_2), а другая (с симметрией a_1) — гибрид (смесь) $2s$ - и $2p$ -орбиталей. Соотношение компонент в такой смеси не обязательно целочисленное (как в случае sp^3 -гибридов при локализации), а должно определяться достаточно сложным образом по интегралам перекрывания между $2s$ - и $2p$ -орбиталью углерода и $1s$ -орбиталью водорода, а также относительным энергиям всех трех указанных орбиталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodward R. B. and Hoffmann R., *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press (1970).
2. См. практически любой вводный курс органической химии.
3. См. например, Cotton F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd Edition, John Wiley & Sons (1990).
4. Lennard-Jones J. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A198**, 1 (1949).
5. Например, Potts A. W. and Price W. C., *Proc. Roy. Soc., Lond.*, **A326**, 165 (1972).
6. Бейдер Р. *Атомы в молекулах*. Пер. с англ. М., Мир (2001).
7. Savin A., Becke A. D., Flad J., Nesper R., Preuss H. and von Schnering H. G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **30**, 409 (1991).
8. Dewar M. J. S., *Theory of Molecular Orbitals*, McGraw-Hill (1969).
9. Clark S. A. C., Reddish T. J., Brion C. E., Davidson E. R. and Frey R., *Chem. Phys.*, **143**, 1 (1990).
10. Bullett D. W., *Solid State Phys.*, **35**, 129 (1980).
11. Bock H., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **28**, 1627 (1989).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Atkins P. A., *Quanta, A Handbook of Concepts*, Oxford University Press (1991).
- Boys S. F., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 296 (1960).
- DeKock R. and Gray H., *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cummings (1980).
- Dewar M. J. S. and Dougherty R. C., *The PMO theory of Organic Chemistry*, Plenum (1975).
- Edmiston C. and Ruedenberg K., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
- Edmiston C. and Ruedenberg K., *J. Chem. Phys.*, **43**, S97 (1965).
- Jørgensen C. K., *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press (1962).

Kutzelnigg W., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 573 (1996).

McGlynn S. P., Vanquickenborne L. G., Kinoshita M. and Carroll G. G.,
Introduction to Applied Quantum Chemistry, Holt, Rheinhart and
Winston (1972).

McWeeney R., *Coulson's Valence*, Oxford (1979).

Murrell J. N., Kettle S. F. A. and Tedder J. M., *The Chemical Bond*,
Second Edition, John Wiley & Sons (1978).

Pilar F., *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill (1968).

ГЛАВА 4

ЧЕМ ОБЪЯСНЯЮТСЯ ОСОБЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО ПЕРИОДА (Li–Ne) И ПЕРВОГО РЯДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ?

Исторически сложилось так, что химики всегда с особым интересом относились к соединениям легких элементов второго периода периодической системы элементов (Li–Ne) и первого ряда переходных металлов (Sc–Ni). Именно эти соединения и их свойства стали считаться привычными и даже стандартными, в то время как соединения более тяжелых элементов аналогичного типа (и их свойства) стали выглядеть исключениями. В какой то степени эту ситуацию можно объяснить той исключительной ролью, которую играют соединения углерода в органической химии и биологии. Однако несомненно, что именно свойства некоторых элементов короткого периода (от бора до фтора) совершенно удивительны! Например, соединение CO_2 может быть газом или молекулярным кристаллом, в котором сохраняются трехатомные частицы, в то время как трехатомные соединения AO_2 других элементов 14-й группы в твердом состоянии образуют протяженные трехмерные структуры. Аналогичные соображения возникают при сравнении азота и простых веществ других элементов 15-й группы. Обычно такое поразительное различие свойств объясняют относительной прочностью σ - и π -связей. Например, энергия одной σ - и двух π -связей в молекуле N_2 значительно превышает энергию трех ординарных связей его аналогов по группе в твердом состоянии (в черном фосфоре и мышьяке или в аллотропных формах с молекулами P_4 и As_4 , рис. 4.1). Полагают, что π -связи эффективны только для элементов первого ряда периодической системы. Интересны данные по длинам ординарных связей между различными элементами 14-й группы (табл. 4.1, Z – атомный номер элемента), показывающие, что резкое изменение длины связей наблюдается только при переходе от углерода к кремнию. Это сразу наводит на мысль о том, что разница между свойствами первых и более тяжелых

Фосфор

$$6 \times P-P = 6 \times 201 = 1206 \text{ кДж/моль}$$



$$2 \times P \equiv P = 2 \times 481 = 962 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta = 61 \text{ кДж/атом}$$

Азот

$$6 \times N-N = 6 \times 247 = 1482 \text{ кДж/моль}$$



$$2 \times N \equiv N = 2 \times 942 = 1884 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta = -101 \text{ кДж/атом}$$

Рис. 4.1. Сравнение энергий некоторых простых (ординарных) и кратных связей для элементов 15-й группы периодической системы. Приводятся стандартные значения, однако следует отметить, что энергия напряжения в тетраэдре P_4 очень велика, что очевидно из сопоставления с энергией черного фосфора (т. е. более стабильной аллотропной формы). Разность энергий двух структур обозначена Δ

элементов в каждой из групп обусловлена значительно более коротким межъядерным расстоянием у первых. Структуры с более короткими межъядерными расстояниями значительно более стабильны, поскольку с увеличением расстояния перекрывание для орбиталей $\pi - \pi$ уменьшается значительно быстрее, чем для орбиталей $p\sigma - p\sigma$. Поэтому образование молекул, а не протяженных твердых структур характерно именно для элементов первого ряда, причем и в соединениях, и в простых веществах. Конечно, геометрические параметры (размеры) молекул подтверждают это, однако интересна сущность явления, которое можно назвать «аномалией первых рядов».

В сущности, вы описали ситуацию достаточно ясно, однако не указали, что она связана с очень старой проблемой определения и оценки той фундаментальной величины, которую можно назвать «размером атома». Связанные с этим представления были сформулированы еще сэром Лоуренсом Брэггом [1] в 1920 г., а позднее

Таблица 4.1
Длины простых связей в простых веществах элементов 14-й группы

Элемент	Длина простой связи d , Å
Углерод	1,54
Кремний	2,34
Германий	2,44
Олово	2,80
Свинец	2,88

рассмотрены в знаменитой статье Лайнуса Полинга [2]. По сути было предложено разделить межатомное расстояние в кристалле на вклады двух атомов и построена соответствующая шкала. Такие данные об атомных радиусах часто полезны для оценки размеров молекул или кристаллических ячеек в твердых телах [3]. Однако сама идея о существовании постоянного значения радиуса атома остается весьма странной и сомнительной, особенно при учете вероятностного характера поведения электронов (достаточно вспомнить, что существует очень малая, но не равная нулю вероятность значительного удаления электрона от ядра). Кроме того, межатомные расстояния зависят от координационных чисел (КЧ); так, для КЧ 6 расстояния обычно больше, чем для КЧ 4.

В задачах такого типа очень удобно пользоваться методом псевдопотенциала [4–7], который описывает поведение внешних (валентных) электронов в атоме. При таком подходе все электроны внутренних оболочек (т. е. невалентные электроны, которые иногда называют просто внутренними) считаются «замороженными», а поведение валентных электронов определяется их взаимодействием с ядром и набором всех внутренних электронов. При этом валентный электрон участвует в двух разных взаимодействиях (кулоновское притяжение к ядру и кулоновское отталкивание от совокупности внутренних электронов, располагающихся между валентным электроном и ядром). Возникающие силы достаточно близки по абсолютной величине, в результате чего суммарный псевдопотенциал оказывается обычно значительно слабее, чем каждое из двух указанных кулоновских взаимодействий в отдельности. В качестве примера можно привести расчет потенциала ионизации. Напомним, что этот потенциал для водородоподобных атомов определяется простой формулой Z^2R (где R – постоянная Ридберга, равная 13,6 эВ). Легко подсчитать, что без учета описанного выше электрон-электронного

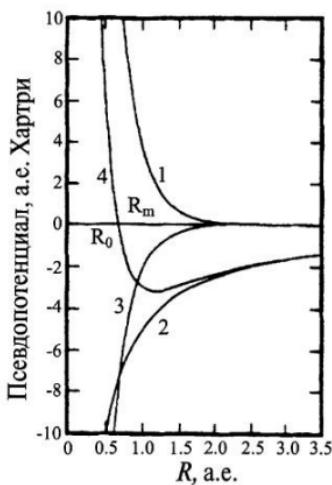


Рис. 4.2. Типичная диаграмма псевдопотенциала: 1 — кулоновский потенциал; 2 — экранирующий кулоновский потенциал; 3 — потенциал отталкивания Паули; 4 — псевдопотенциал

экранирующего взаимодействия потенциал ионизации углерода был бы равен $Z^2 \cdot 13,6 \text{ эВ} = 6^2 \cdot 13,6 \text{ эВ} = 489,6 \text{ эВ}$, что значительно превышает экспериментально измеряемое значение 11,26 эВ. Кривые на рис. 4.2 наглядно демонстрируют особенности псевдопотенциала и описанную выше «компенсацию» различных его составляющих. Предлагаемый подход позволяет однозначным образом определить теоретический радиус атома расстоянием, которое соответствует максимуму радиальной части волновой функции, т. е. точке пересечения R_c , в которой силы отталкивания и притяжения строго уравновешиваются.

Наличие сил притяжения в описываемом потенциале понятно, но почему возникают силы отталкивания?

Эта часть потенциала связана с так называемым отталкиванием Паули, которое возникает, когда два электрона с одинаковым квантовым числом l , но с разными квантовыми числами n находятся в одной области пространства. Псевдоволновая функция ортогональна ко всем внешним орбиталям с разными значениями l (благодаря наличию угловой зависимости), но не ортогональна по отношению к внутренним орбиталям с тем же значениям l (поскольку ее радиальная часть не включает такой зависимости). Именно поэтому волновая функция псевдопотенциала не является решением

уравнения Шрёдингера, которое подразумевает такую ортогональность. Мы можем описывать взаимодействие между валентным электроном и внутренней частью атома механизмами, аналогичными взаимодействию между двумя атомами гелия (см. гл. 15), там же будет объяснено, почему такое отталкивание называли именем Паули. Например, отталкивание возникает при взаимодействии 3p- и 2p-электронов в атоме серы. Комбинируя его с кулоновским притяжением и учитывая экранирование, мы получаем значение для радиуса действия псевдопотенциала, которое можно связать с «размерами» атома. При этом для различных валентных орбиталей (например, для s, p и d) получаются разные значения радиуса псевдопотенциала R_c (r_s , r_p и r_d). Однако необходимо сразу отметить, что в некоторых случаях (например, для 2-орбиталей азота и кислорода) мы сталкиваемся с необычной ситуацией. Дело в том, что в таких атомах отсутствуют 1p-орбитали, ответственные за отталкивание, поэтому расстояние электрон–ядро описывается диаграммой, подобной (но более сложной) той, что рассматривалась для атома в гл. 1. В результате «размеры» атомов периода Li–Ne значительно меньше, чем у их более тяжелых аналогов по группам.

Это действительно очень простое объяснение. Известно, что атомы элементов первого ряда значительно «меньше» своих аналогов в группах, что и позволяет этим атомам образовывать кратные связи.

Теория псевдопотенциала позволяет получить ряд других результатов, относящихся к этой интересной проблеме. Например, в одном из вариантов теории твердого тела [5] полную энергию записывают в очень простой форме

$$E_T = E_\Omega + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Phi(R_{ij}), \quad i \neq j, \quad (4.1)$$

где Φ – эффективные двухчастичные потенциалы, описывающие взаимодействие между атомами i и j , расположенными на расстоянии R_{ij} друг от друга, а член E_Ω связан с объемом рассматриваемой системы (но не зависит от ее структуры). Иными словами, величины $\Phi(R_{ij})$ описывают не общий вид потенциалов взаимодействия, а потенциалы для конкретного случая, когда атомы расположены в заданном объеме. На рис. 4.3 представлены потенциальные кривые такого типа [8], соответствующие некоторым элементам третьего периода, на которых можно выделить три характерные области

зависимости от расстояния. При малых значениях R наблюдается сильное отталкивание, а при очень больших — потенциалы становятся осциллирующими, причем их амплитуды постепенно уменьшаются. Наиболее интересно поведение потенциалов в области промежуточных значений R ; при анализе мы должны учитывать, что уравнение (4.1) определяет поведение системы с постоянным объемом, вследствие чего уменьшение некоторых расстояний должно всегда компенсироваться увеличением других. В рассматриваемой системе должна, очевидно, формироваться геометрия, минимизирующая полную энергию (т. е. максимальное число соседних электронов)

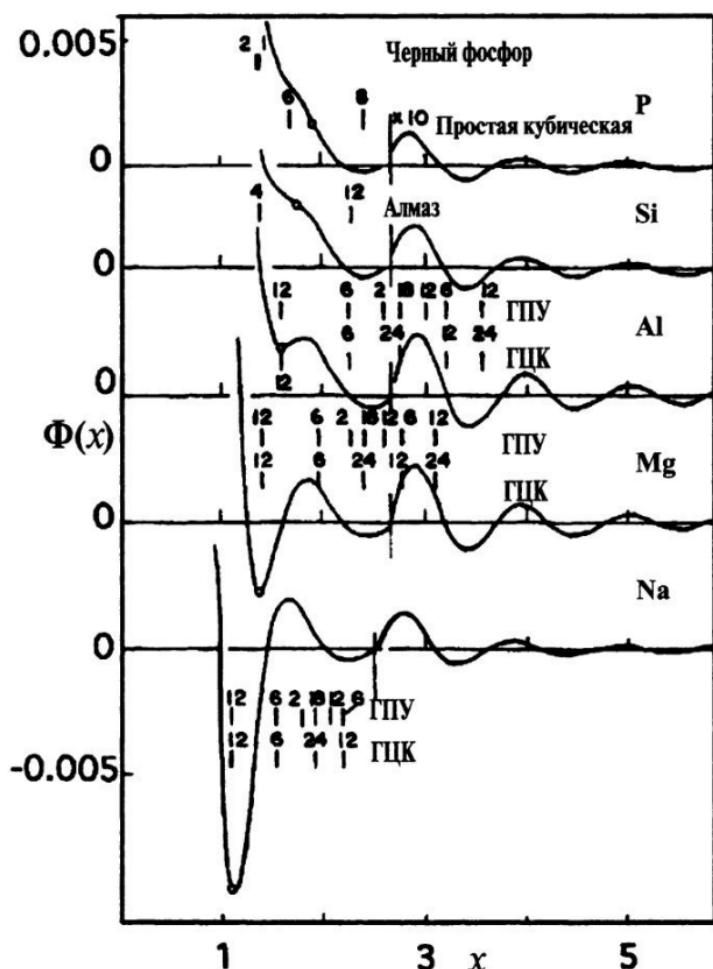


Рис. 4.3. Набор потенциалов $\Phi(R_{ij})$ для элементов третьего периода (x — приведенный параметр, содержащий R)

тронов должно попадать в рассматриваемые нами двухчастичные потенциальные ямы).

Правильно ли я понял, что если какая-то пара атомов попадает на пик потенциала, то другие атомы должны при этом сблизиться или разойтись так, чтобы попасть в минимумы парного потенциала, что уменьшает полную энергию всей системы?

Именно так выглядит картина в целом. Особый интерес представляют обозначенные кружками на рисунке значения R , соответствующие плотнейшей упаковке твердых тел ($D_{\text{пл}}$). Значения $D_{\text{пл}}$ для Na, Mg и Al таковы, что ближайшие соседние атомы попадают в первый минимум (R_{\min}) потенциала $\Phi(R)$. Таким образом, модель предсказывает для этих элементов структуры с плотнейшей упаковкой, что и наблюдается на самом деле (КЧ = 12). Для элементов Si и P значения R_{\min} превышают $D_{\text{пл}}$, в результате следует ожидать более открытые структуры с меньшим числом ближайших соседей (на графике $\Phi(R)$ энергия увеличивается), а число более удаленных соседей — уменьшает энергию. Для кремния это приводит к тому, что позиции четырех соседей смещаются «внутрь», в запрещенную по энергиям область, приводя к образованию структуры с меньшим первым координационным числом (КЧ 4). Однако двенадцать соседних атомов второй координационной сферы располагаются на большем расстоянии, которое почти совпадает с R_{\min} , т. е. соответствует энергетически устойчивому состоянию. Аналогичные результаты найдены и для фосфора. Таким образом, предложенный выше потенциал (R_{ij}) оказывается очень удобным для описания реально наблюдаемого возрастания степени открытости структур твердых веществ при движении слева направо вдоль периода. Предлагаемая модель предсказывает также преимущества структур типа ГПУ (гексагональная плотнейшая упаковка) или ГЦК (гранецентрированная кубическая) для первых трех элементов. Можно показать, что для Na и Mg число соседей во второй потенциальной яме сил притяжения больше в случае структуры ГПУ, а не ГЦК; и найдена ГПУ. Однако для Al пятый ближайший соседний атом должен попадать на второй максимум сил отталкивания в структуре ГПУ, поэтому модель предсказывает для алюминия структуру ГЦК, что и наблюдается экспериментально.

Можно ли из этого заключить, что потенциал $\Phi(R_{ij})$ имеет другой вид у элементов второго периода?

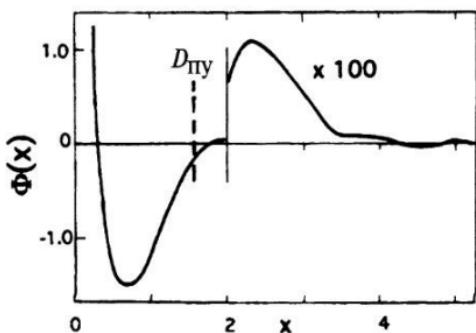


Рис. 4.4. Предполагаемый вид функции $\Phi(R_{ij})$ для типичного элемента второго периода (x — приведенный параметр, содержащий R)

Именно об этом я и говорю. На рис. 4.4 показан предполагаемый вид функции $\Phi(R_{ij})$ для типичного элемента второго периода [9], которая очень похожа на функции для Na и Mg (рис. 4.3), однако значения $D_{\text{пу}}$ намного превышают значение R_{\min} . Из этого можно заключить, что некоторые атомы будут сближаться, а другие будут расходиться, в результате плотнейшая упаковка должна заменяться открытыми структурами. Ситуация аналогична той, с которой мы встретились при рассмотрении атомов кремния и фосфора, но значительно более «драматична». Координационное число (Γ) связано с двумя основными параметрами рассматриваемой модели (R_{\min} и $D_{\text{пу}}$) простым соотношением

$$R_{\min}/D_{\text{пу}} = [(\Gamma + 1)/13]^{1/3}. \quad (4.2)$$

Подставляя в него конкретные значения, приведенные на рис. 4.3 и 4.4, получаем $\Gamma = 12$ для натрия (что и соответствует плотнейшей упаковке) и $\Gamma = 0$ для элементов второго периода. Нулевое значение Γ , конечно, слишком мало, однако следует помнить, что рассматриваемая модель описывает не истинные взаимодействия, а псевдопотенциал, в котором не учитывается вклад от сильного отталкивания при малых значениях R , что и приводит к уменьшению координационного числа.

Наблюдаемая картина, как следует из предыдущего обсуждения, связана с отсутствием $1p$ -оболочек внутренних электронов, вследствие чего нет отталкивания валентных $2s$ -электронов (рис. 4.2).

Можно ли считать, что высокое значение потенциала ионизации этих атомов обусловлено именно их малыми размерами?

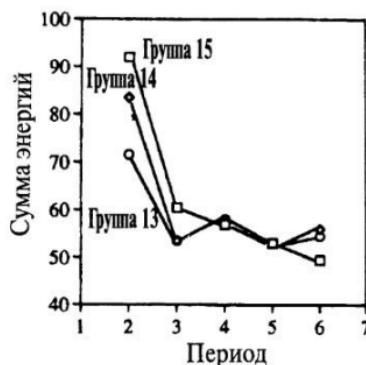


Рис. 4.5. Изменение суммы трех первых энергий ионизации (в эВ) для элементов трех главных групп

Конечно. На рис. 4.5 показаны изменения суммы трех первых энергий ионизации для некоторых элементов главных групп. При меньших «размерах» атомов валентные электроны располагаются ближе к ядру, что приводит к более сильному электростатическому взаимодействию. Аналогичная зависимость наблюдается и для электроотрицательности атомов, о чем говорилось выше (см. гл. 2).

Аналогичный эффект наблюдается и у переходных металлов первого ряда, что объясняют отсутствием $2d$ -орбиталей и возникающим вследствие этого сжатием $3d$ -орбиталей.

Правильно, но следует помнить, что в переходных металлах эффекты, связанные с межъядерными расстояниями, выражены слабее, чем в элементах главных групп, поскольку в металлах $4s$ - и $4p$ -электроны также играют важную роль при образовании химических связей с лигандами. Существует много экспериментальных данных, которые можно объяснить таким сжатием. Особый интерес представляют результаты, касающиеся переходов металл — изолят в системах с элементами первого переходного ряда (например, в сверхпроводящих купратах), где наблюдаются разнообразные эффекты, связанные с наличием и взаимодействием низко- и высокоспиновых состояний химических соединений (аналогом этих эффектов в твердых телах выступает ферромагнетизм, наблюдающийся, кстати, почти исключительно у металлов первого переходного ряда). Интересно также, что соединения элементов первого ряда очень часто окрашены, в отличие от их аналогов из $4d$ - и $5d$ -рядов. Такие наблюдения легко объясняются на основе представлений о сжатых $3d$ -орбиталях, которые взаимодействуют с орбиталями лигантов

намного слабее, чем $4d$ - и $5d$ -орбитали более тяжелых аналогов. Естественным результатом слабости таких взаимодействий является незначительное расщепление d -орбиталей в комплексах, содержащих металлы первого переходного ряда.

Вы говорите об очень интересных явлениях, но все они относятся лишь к элементам верхней части периодической системы. А можно ли обнаружить что-нибудь интересное в нижней части таблицы?

Конечно. Например, в очень тяжелых атомах важную роль начинают играть релятивистские эффекты, поскольку близкие к тяжелым ядрам электроны двигаются с огромными ускорениями. Сильнее всего ядра воздействуют на s -орбитали (поскольку только их волновые функции не равны нулю на ядре). В результате наблюдается существенное «сжатие» таких орбиталей (в особенности для атомов нижней части периодической системы), приводящее к ряду заметных и интересных явлений [10,11]. Одним из них, кстати, является прославленный поэтами блеск золота. Длины связей для тяжелых элементов также меньше; например, связь Au(I) с фосфином почти на 0,1 Å короче, чем аналогичная связь Ag(I). Прочность связей тоже часто выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bragg W. L., *Phil Mag.*, **40**, 169 (1920).
2. Pauling L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010 (1929).
3. Shannon R. D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976); Shannon R. D., *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 2, O'Keeffe M. and Navrotsky A. (eds), Academic Press (1981).
4. Zunger A., *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1, O'Keeffe M. and Navrotsky A. (eds), Academic Press (1981).
5. Heine V., *Solid St. Phys.*, **24**, 1 (1970).
6. Cohen M. L. and Heine V., *Solid St. Phys.*, **24**, 37 (1970).
7. Kutzelnigg W., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **23**, 272 (1984).
8. Alonso J. A. and March N. H., *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press (1989).

9. Hafner J. and Heine V., *J. Phys.*, **F13**, 2479 (1983).
10. Pyykö P., *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988).
11. Bersuker I. B., *Electronic Structure and Propertios of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons (1996).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Alonso J. A. and March N. H., *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press (1989).
- Cohen M. L., *Structure and Bonding in Crystals*, Vol. 1, O'Keeffe M. and Navrotsky A. (eds), Academic Press (1981).

ГЛАВА 5

ПОЧЕМУ МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ЧАСТО ПРИВОДИТ К НЕПРАВИЛЬНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ ПРИ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАЦИИ?

Используя диаграмму молекулярных орбиталей (например, показанную на рис. 5.1 для молекулы HF) и общую идею об уменьшении степени перекрывания с увеличением межатомного расстояния, можно изобразить потенциал типа показанного на рис. 5.2. Из него видно, что при растяжении связи HF молекула диссоциирует на ионы H^+ и F^- , два электрона связывающей σ -орбитали (первоначально локализованные около атома фтора в молекуле) оказываются в конечном итоге полностью присоединенными к атому фтора, образуя ион F^- . Реальная картина должна выглядеть значительно сложнее, поскольку энергия образующихся отдельных ионов H^+ и F^- превышает энергию системы $\text{H} + \text{F}$ на 10,3 эВ, что соответствует просто алгебраической сумме энергии ионизации атома H (13,6 эВ) и сродства к электрону атома фтора ($-3,3$ эВ). Это расхождение, естественно, должно быть интерпретировано в рамках метода молекулярных орбиталей.

Действительно, существуют трудности в вычислении энергий диссоциации молекул, даже если нам известно, какие продукты имеют более низкую энергию. Например, для энергии связи $\text{H} - \text{F}$ в молекуле HF самые точные расчеты по методу Хартри—Фока [1] дают величину 4,11 эВ, что достаточно далеко от получаемого в эксперименте значения 6,08 эВ (следует отметить, что все вычисления такого рода достаточно сложны). Эту проблему можно решить разными способами, но сначала мы рассмотрим ее присхождение. В качестве простого примера рассмотрим молекулу H_2 . Для большей простоты мы даже не будем вводить рассмотренные в гл. 3 антисимметричные волновые функции, а будем считать, что ситуация описывается более простой волновой функцией. Молекула H_2 содержит два электрона на связывающей орбитали $\psi_b = 1/\sqrt{2}(\phi_1 + \phi_2)$ и не содержит элек-

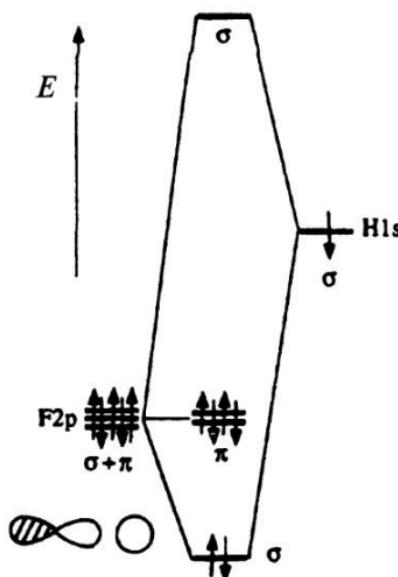


Рис. 5.1. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для молекулы HF. Показано образование связывающей σ -орбитали

tronov на разрыхляющей орбите $\psi_a = 1/\sqrt{2}(\phi_1 - \phi_2)$, где $\phi_{1,2}$ — атомные $1s$ -орбитали атома Н (для простоты будем полностью пренебречь перекрыванием орбиталей при нормализации). Приведенное ниже уравнение (5.1) представляет собой запись так называемой волновой функции Малликена — Хунда [2], содержащей члены двух типов: одни соответствуют двум электронам на одном атome (ионные члены), например $\phi_1(1)\phi_1(2)$, другие — двум электронам на разных атомах (ковалентные члены), например $\phi_1(1)\phi_2(2)$:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{MH}} &= \psi_b(1)\psi_b(2) \\ &= \frac{1}{2} (\phi_1 + \phi_2)(1)(\phi_1 + \phi_2)(2) \\ &= \frac{1}{2} [\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2) + \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)].\end{aligned}\quad (5.1)$$

Полная электронная энергия для такой волновой функции в приближении Хюкеля составляет

$$E = 2(\alpha + \beta) + U/2,\quad (5.2)$$

где член $U = \langle \phi_1(1)\phi_1(2)|r_{12}^{-1}|\phi_1(1)\phi_1(2) \rangle$ описывает электронно-электронное отталкивание.

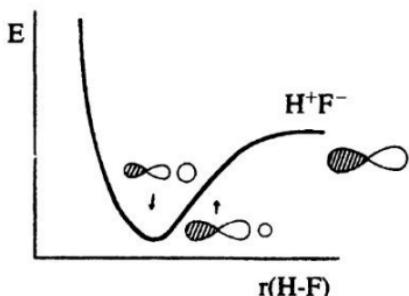


Рис. 5.2. Изменение энергии и вида низшей заполненной орбитали, показанной на рис. 5.1, в зависимости от растяжения связи HF

Я догадываюсь, что выражение для энергии должно содержать член типа U , поскольку, как видно из уравнения (5.1), вероятность одновременного нахождения двух электронов на одном и том же атоме не равна нулю.

Точно так же мы можем написать волновую функцию для системы, в которой два электрона находятся на разрыхляющей орбитали,

$$\Psi'_{\text{MH}} = \psi_a(1)\psi_a(2) \quad (5.3)$$

и показать, что в этом случае энергия $E = 2(\alpha - \beta) + U/2$.

А теперь давайте попробуем понять, что происходит со связывающим состоянием уравнения (5.1) при удалении атомов водорода друг от друга. Ионные члены, относящиеся к двум электронам на одном атоме, становятся менее значимыми и должны, очевидно, стремиться к нулю с увеличением расстояния, поскольку мы полагаем, что при бесконечном удалении система должна представлять собой два атома водорода в основном состоянии (H^{\cdot}), а не пару ионов $\text{H}^+ + \text{H}^-$. Легко заметить, что волновая функция уравнения (5.1) не удовлетворяет этому требованию, вследствие чего ее следует заменить так называемой волновой функцией Гайтлера—Лондона [3], имеющей вид

$$\Psi_{\text{HL}} = 1/\sqrt{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)], \quad (5.4)$$

которая позволяет получить требуемое значение $E = 2\alpha$. Это значение превосходит энергию для волновой функции Малликена—Хунда на величину $(2\beta - U/2)$, которая соответствует энергетическому

равновесию между членами, учитывающими роль одного электрона (β) и двух электронов (U).

Таким образом, в простейшей модели энергия связи определяется в результате какой-то «сделки» между представлениями двух моделей?

Вот именно, причем, сравнивая обсуждаемые волновые функции, легко понять, что электроны действительно не могут двигаться независимо друг от друга. В модели Малликена–Хунда электронная корреляция полностью отсутствует (т. е. они никак не ограничивают движение друг друга), в то время как в модели Гайтлера–Лондона достигается полная корреляция. Естественно ожидать, что реальная картина часто (а, возможно, и всегда) будет сводиться к некоторой промежуточной ситуации, которую можно будет учитывать и оценивать различными методами. Чаще всего в молекулярной химии [4, 5] используется подход, основанный на так называемом конфигурационном взаимодействии (СИ, КВ), при котором новая волновая функция $\Psi_{\text{СИ}}$ системы записывается в виде линейной комбинации двух описанных выше функций Малликена–Хунда ($\Psi_{\text{МН}}$ и $\Psi'_{\text{МН}}$):

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{СИ}} &= \Psi_{\text{МН}} + \lambda \Psi'_{\text{МН}} \\ &= \frac{1}{2} [(1 + \lambda)[\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)] + \\ &\quad + (1 - \lambda)[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)]].\end{aligned}\quad (5.5)$$

Параметр «перемешивания» функций (λ) обычно определяют численно, однако очевидно, что при $\lambda < 0$ роль ионных членов типа $\phi_1(1)\phi_2(2)$ в волновой функции увеличивается, а значение ковалентных членов типа $\phi_1(1)\phi_1(2)$ уменьшается, т. е. конфигурационное взаимодействие позволяет учитывать электронную корреляцию. Понятно, что для больших молекул расчеты по предлагаемому методу должны становиться слишком громоздкими (разумеется, все такие вычисления осуществляются только численно). Следует отметить также, что очень часто равновесная геометрия молекул, определенная по методу Хартри–Фока (т. е. без учета конфигурационного взаимодействия), практически совпадает с геометрией, полученной на основе расчетов с его использованием.

В общем случае, решая задачу о продуктах диссоциации, мы должны перейти от кривой потенциальной энергии на рис. 5.2 к более сложной диаграмме рис. 5.3. Доля ковалентных термов в основном состоянии возрастает по мере растяжения связи. При этом раз-

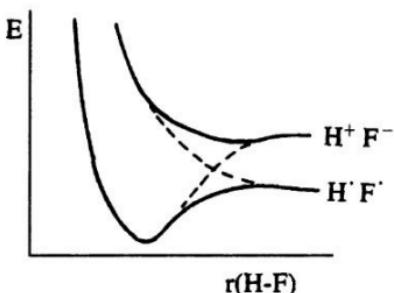


Рис. 5.3. Отсутствие пересечения потенциальных кривых для двух состояний, соответствующих комбинациям $H^+ + F^-$ и $H' + F'$, на больших расстояниях

ность энергий двух «смешанных» состояний уменьшается, в результате соответствующие им потенциальные кривые не пересекаются с ростом межатомного расстояния.

Означает ли сказанное, что мы должны учитывать электронные корреляции также в молекулах и твердых телах с различными координационными числами, т. е. при нарушенных связях?

Для задач, относящихся к твердофазным соединениям, наиболее распространенным методом расчета является упоминавшийся выше подход, основанный на конфигурационном взаимодействии, позволяющий пользоваться физической теорией функционалов плотности, в которой обменные и корреляционные члены в энергии взаимодействия представляют собой функции электронной плотности. Метод был разработан Джоном Слейтером [6] и представляет большой интерес, но в дальнейшем он нам совсем не понадобится и поэтому мы ограничимся только ссылкой. Эта теория является одной из важнейших в статистической физике твердых тел (в частности, физики используют ее для описания электронных структур кристаллов и некоторых молекул). Однако существует и значительно более простой подход к расчету относительных энергий молекул и твердых тел. В главе 13 описана очень удобная для практического использования теория моментов электронной плотности состояний [7, 8], в соответствии с которой для любого набора энергетических уровней E_i можно определить моменты n -ого порядка в виде

$$\mu_n = \sum_i E_i^n. \quad (5.6)$$

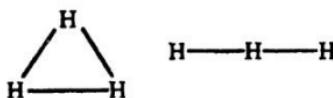


Схема 5.1

В принципе подразумевается, что система описывается бесконечным набором моментов, однако для наших целей вполне можно ограничиться рассмотрением момента второго порядка. Для нас этот подход представляет интерес лишь потому, что в его рамках [8, 9] можно получить прекрасное согласование теоретических и экспериментальных данных, относящихся к энергиям различных альтернативных структур. Для оценки относительной энергии достаточно воспользоваться простым вариантом теории Хюккеля, полагая в расчетах равными вторые моменты электронных плотностей соответствующих состояний. В качестве очень простого примера можно рассмотреть треугольную и линейную конфигурации молекулы H_3 (схема 5.1) и ее ионов.

На рис. 5.4 представлены энергетические уровни в модели Хюккеля для двух указанных геометрий при двух разных значениях параметра Хюккеля β (поскольку эти молекулярные конфигурации, естественно, характеризуются разными наборами межатомных расстояний, и было бы странно полагать, что им соответствуют одинаковые значения β). Кроме того, на рисунке приведены также значения энергии для линейной молекулы (в единицах β , относящегося к треугольной молекуле), которые получаются в том случае, если приравнять вторые моменты двух систем друг другу:

$$3\alpha^2 + (\sqrt{2}\beta')^2 + 0^2 + (\sqrt{2}\beta')^2 = 3\alpha^2 + 2\beta^2 + (2\beta)^2,$$

что дает соотношения

$$4\beta'^2 = 6\beta^2, \quad \beta' = \sqrt{3/2}\beta. \quad (5.7)$$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ион H_3^+ должен иметь треугольную геометрию (что и наблюдается в действительности), а молекула H_3 и ион H_3^- — линейную. Две последние частицы неизвестны (этот вопрос обсуждается в гл. 12), однако из теоремы Яна—Теллера следует, что их треугольные формы должны быть нестабильными.

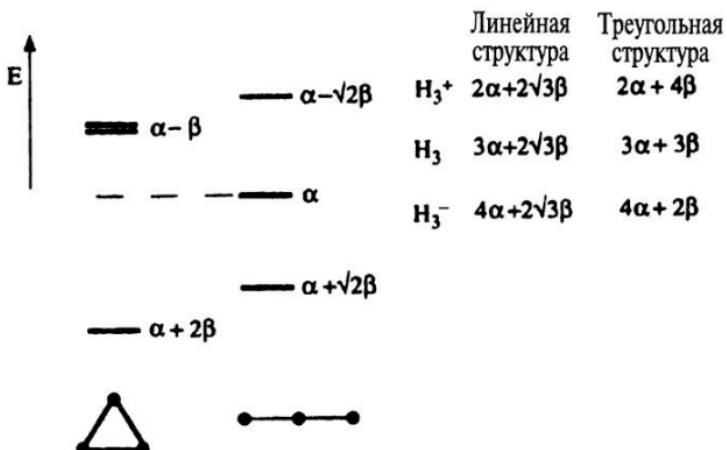


Рис. 5.4. Энергетические уровни по теории Хюккеля для открытой и замкнутой структур молекулы H_3

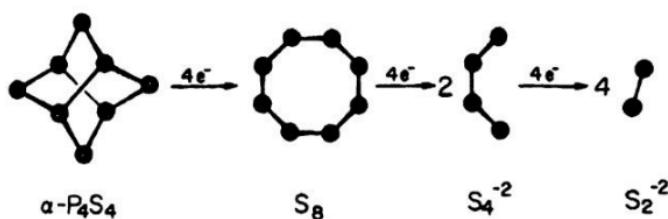


Схема 5.2

На рис. 5.5 представлены результаты расчета относительных энергий молекул более сложного типа (см. схему 5.2), полученные при использовании той же идеи уравнивания вторых моментов [8]. Например, структура черного фосфора (см. рис. 4.1) содержит трехкоординированные атомы, поэтому в соответствии с простым представлением о льюисовской двухэлектронной связи координационные числа в других системах должны уменьшаться по мере увеличения числа электронов. Обычно расчет структур при заданном числе электронов очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

А какие результаты получаются в расчетах без использования уравнивания вторых моментов?

Расчеты без учета вторых моментов обычно предсказывают, что наиболее стабильными являются сочетания атомов с максимальным координационным числом.



Рис. 5.5. Относительные энергии молекул, показанных на схеме 5.2, рассчитанные с использованием уравнивания вторых моментов

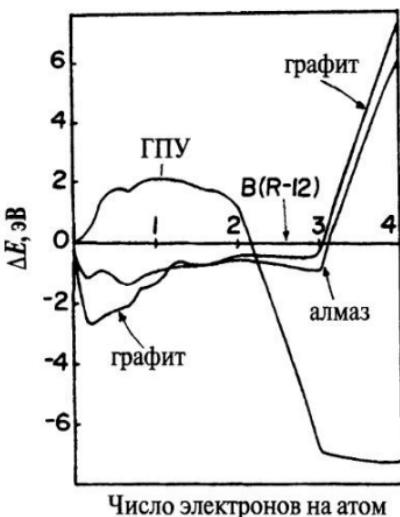


Рис. 5.6. Результаты расчета (методом уравнивания вторых моментов) относительных энергий простых веществ элементов второго периода (Li—C)

Однако правильное определение структуры требует использования описанного выше учета вторых моментов [10], что можно проиллюстрировать на примере данных рис. 5.6. Например, для лития и бериллия наиболее стабильной оказывается гексагональная плотнейшая упаковка, а для бора — достаточно необычная ромбоэдрическая структура типа *R*-12. Интересно сравнить разность энергий для графита и алмаза, поскольку обычные расчеты (без пересчета вторых моментов) приводят к выводу, что структура алмаза намного устойчивее структуры графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Demuynk J., Veillard A. and Wahlgren U., *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 5563 (1973).
2. Mulliken R. S., *22nd Annual Congress of Pure and Applied Chemistry; Plenary Lectures*, Butterworth (1970).
3. Heitler W. and London F., *Z. Phys.*, **44**, 455 (1927).
4. Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. v R. and Pople J. A., *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons (1986); Pople, J. A., Binkley J. S. and Seeger R., *Int. J. Quantum Chem.*, **S10**, 1 (1976).
5. Bersuker I. B., *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons (1996).
6. Slater J. C., *Adv. Quantum Chem.*, **6**, 1 (1972); Slater J. C. and Johnson K. H., *Phys. Rev.*, **B5**, 844 (1972).
7. Burdett J. K., *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press (1995).
8. Lee S., *Accts. Chem. Res.*, **24**, 239 (19991).
9. Pettifor D. G. and Podloucky R., *J. Phys. C.*, **19**, 285 (1986).
10. Lee S., Rousseau R. and Wells C., *Phys. Rev.*, **B46**, 12121 (1992).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Berry R. S., Rice S. A. and Ross J., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons (1963).
 Kutzelnigg W., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **35**, 573 (1996).

- Murrell J. N., Kettle S. F. A. and Tedder J. M., *The Chemical Bond*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1978).
- Pople J. A. and Beveridge D. L., *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill (1970).
- Richards W. G. and Cooper D. L., *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Second Edition, Oxford University Press (1982).
- Schaefer H. F., *Quantum Chemistry; The Development of Ab Initio Methods in Molecular Electronic Structure Theory*, Oxford University Press (1984).
- McWeeney R., *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Second Edition, Academic Press (1989).

ГЛАВА 6

НАСКОЛЬКО ВАЖНЫ *d*-ОРБИТАЛИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП?

Лайнус Полинг использовал валентные *s*- и *p*-орбитали для построения гибридных орбиталей, примером могут служить показанные на схеме 6.1 гибриды sp^3 для тетраэдрического атома углерода. Модель оказалась исключительно эффективной при описании так называемых октетных соединений (в особенности органических), однако для описания шести «связей» в молекулах типа SF_6 требуется построить уже шесть гибридных орбиталей d^2sp^3 (как показано на схеме 6.2), т. е. создать двухцентровые двухэлектронные связи, используя *d*-орбитали. Естественно, это заставляет задуматься о том, какова вообще роль *d*-орбиталей в химии элементов главных групп?

Валентные *d*-орбитали уже давно используются в химии для описания или «объяснения» различных характеристик (например, структурных) молекул, образуемых элементами главных групп. Многие из таких молекул относятся к так называемым гипервалентным, в связи с чем даже возникло понятие о «расширении октета», связывающее это свойство с активностью *d*-орбиталей [1]. Мы обсудим эту тему позднее, рассматривая диаграммы молекулярных орбиталей, получаемые с учетом или без учета *d*-орбиталей. Например, на рис. 6.1 представлена диаграмма молекулярных орбиталей для σ -связей октаэдрической структуры SF_6 , где легко выделить



Схема 6.1

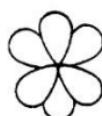


Схема 6.2

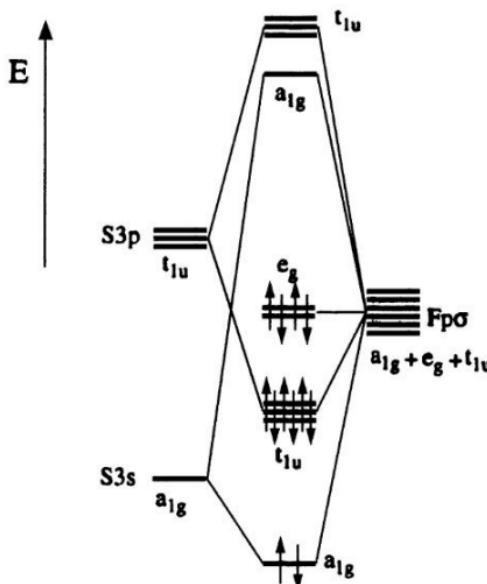


Рис. 6.1. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для σ-связей октаэдрической молекулы SF₆ без учета 3d-орбиталей атома серы

четыре связывающие орбитали (совпадающие по симметрии с 3s- и 3p-орбиталями атома серы). Таким образом, естественно считать, что порядок каждой связи S–F равен 2/3. На первый взгляд кажется, что межатомные расстояния S–F в SF₆ будут немного длиннее связей в SF₂, но в действительности эти расстояния оказываются почти одинаковыми (1,56 и 1,59 Å соответственно), из чего следует, что длина химической связи не может служить единственным критерием ее порядка, особенно в тех случаях, когда молекулы имеют разные координационные числа. При таком «орбитальном» представлении для описания химической связи в рассматриваемой структуре мы вынуждены использовать делокализованные орбитали (или набор резонансных структур), поскольку невозможно построить шесть двухцентровых двухэлектронных связей. Кстати, следует отметить, что в системе присутствует и пара орбиталей лигандов с симметрией e_g, не совпадающих по симметрии с орбиталями атома серы и остающихся, следовательно, несвязывающими. Таким образом, исходя из предложенной в гл. 7 теории, можно сказать, что рассматриваемая молекула представляет собой октетное соединение с двумя изолированными электронными парами, локализованными на лигандах.

В итоге нет ни нарушения правила октета, ни «расширения» самого октета, а речь идет о четырех парах связывающих электронов.

Электронное строение SF_6 подобно строению описанной в гл. 8 молекулы $W(CO)(C_2H_2)_3$, для которой формальный подсчет числа электронов дает 20, что на два электрона больше, чем нужно для стабильности систем переходных металлов (18). Наличие двух «лишних» электронов обычно объясняют тем, что одна из орбитальных комбинаций лигандов по симметрии не может взаимодействовать с орбиталью центрального атома. В SF_6 также есть пара орбиталей с симметрией e_g , которая не взаимодействует (из-за ограничений по симметрии) с s - и p -орбиталями центрального атома.

Совершенно верно, однако давайте подумаем, что произойдет, если мы станем учитывать $3d$ -орбитали атома серы. На рис. 6.2 показана диаграмма молекулярных орбиталей, получающаяся при учете $3d$ -орбиталей центрального атома. Их симметрия ($e_g + t_{2g}$) позволяет возникнуть взаимодействию несвязывающей пары e_g -орбиталей лигандов с центральным атомом. На рисунке показано относительно слабое взаимодействие, поскольку $3d$ -орбитали атомов серы по энергии намного выше орбиталей фтора, и возникающее взаимодействие не может быть сильным. Следовательно, мы можем учитывать только $3s$ - и $3p$ -орбитали серы.

Представленная на диаграмме картина совершенно понятна. $3d$ -Орбитали серы действительно не играют важной роли, поэтому предлагаемая Полингом схема (d^2sp^3 -гибриды) неверна и скорее отражает исторически сложившуюся традицию описывать внутримолекулярные взаимодействия только двухцентровыми двухэлектронными связями. Подход, основанный на делокализованных орбиталях, дает вполне адекватное описание.

Вы правы, эти замечания относятся к очень важным проблемам, связанным с обработкой диаграмм подобного типа, получаемых при численных расчетах. Расчеты для SF_6 по расширенному методу Хюккеля с учетом $3d$ -орбиталей и без их учета дают похожие результаты. Конечно, на диаграмме на рис. 6.2 существует небольшой вклад орбиталей с более высокой энергией в заполненные орбитали, однако общая картина изменяется незначительно. Результаты, полученные для молекулы SF_4 с использованием только sp -орбиталей, почти не изменяются при учете d -орбиталей (небольшие различия

возникают лишь при расчете валентных углов), а также при количественных расчетах *ab initio*, когда (например, для снятия некоторых ограничений модели ЛКАО) в уравнении (1.5) используют расширенные наборы базисных функций. Введение *d*-функций придает волновой функции основного состояния некоторые характерные особенности *3d*-орбиталей серы, однако и в этом случае результаты расчетов по методу ССП демонстрируют их незначительную роль [3]. Все сказанное приводит к выводу, что октетное соединение серы с *sp*-орбиталями и двумя неподеленными электронными парами удачно описывает такие химические структуры, а введение гибрида $d^2 sp^3$ не приносит практической пользы.

В связи с этим возникает вопрос, почему вообще образуются «гипервалентные» молекулы.

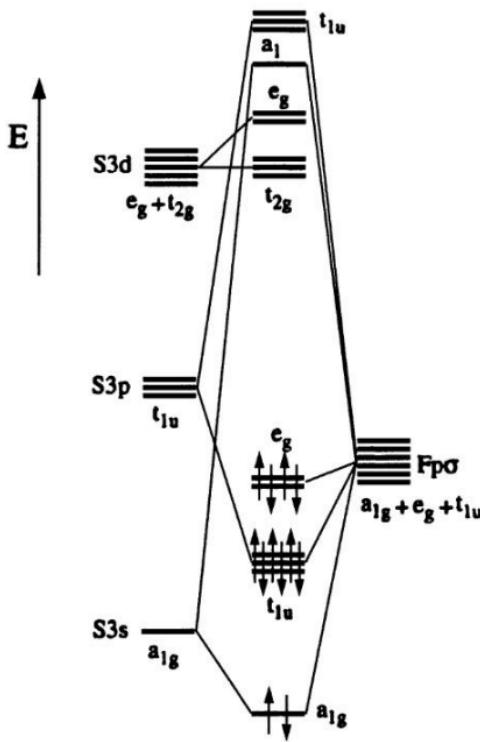


Рис. 6.2. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для σ -связей октаэдрической молекулы SF_6 с учетом *3d*-орбиталей атома серы

Вопрос о стабильности «гипервалентных» молекул остается очень сложным, подобно, впрочем, многим другим проблемам химии. В настоящее время считается, что главную роль в таких структурах играют стерические факторы. В соединениях элементов второго периода расстояния центральный атом –лиганд весьма малы (по сравнению с соединениями их более тяжелых соседей в группах), а более короткие расстояния приводят к более тесным несвязывающим контактам, т. е. к более сильному отталкиванию между лигандами и орбиталами центрального атома. В соединениях более тяжелых центральных атомов отталкивание слабее, так что, например, шесть атомов фтора гораздо легче разместить вокруг атома серы, чем вокруг атома кислорода.

Только ли в этом заключается причина отсутствия «гипервалентных» молекул с центральным атомом из второго периода?

Несомненно, этот фактор играет важную роль. Долгое время малочисленность простых соединений «пятивалентного углерода» объясняли (на основе гибридной модели Полинга) отсутствием $2d$ -орбиталей. Проблема заключается в том, что существует множество молекул и твердых тел, в которых атомы второго периода имеют координационное число больше 4. Известно несколько частиц, содержащих «пятивалентный углерод» в тригонально-бирамидалном окружении [2]. Однако, как будет показано в гл. 12, даже в этих случаях разницу в стабильности (например, между CH_5^- и SiH_5^-) можно объяснить, не прибегая к учету d -орбиталей. Существует также большое число молекул, содержащие «пяти- или шестивалентный углерод» (см. схемы 8.28 и 8.29), хотя их обычно относят к так называемым электронодефицитным молекулам (см. гл. 11), а не к гипервалентным. Такие молекулы хорошо описываются в рамках модели с делокализованными s/p -орбиталями без учета d -орбиталей. Кроме того, существует огромное число боранов и их производных, содержащих пятикоординированный атом бора, который принадлежит к элементам второго периода и не может иметь гибриды с участием d -орбиталей. Как будет показано в гл. 11, химия таких соединений может быть описана в рамках модели делокализованных орбиталей без привлечения d -орбиталей. С течением времени такие делокализованные модели становятся все более привычными, а орбитальный подход позволяет получать более адекватное и последовательное описание.



Схема 6.3

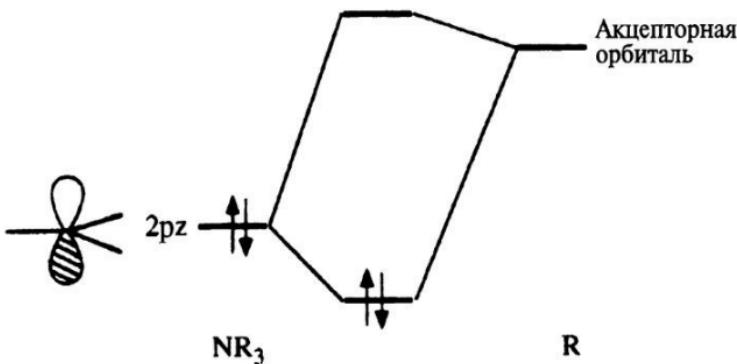


Схема 6.4



Схема 6.5

Стоит упомянуть, что *d*-орбитали часто рассматриваются в качестве акцепторных (схема 6.3) в лигандах типа PR_3 (при координации с переходным металлом) или SiH_3 (при стабилизации плоской геометрии молекулы аммиака, как показано на схеме 6.4). Какова их роль в этих случаях?

В настоящее время твердо установлено, что в обоих упомянутых эффектах важную роль играют σ^* -орбитали, включающие атом кремния или фосфора и три атома водорода, как показано на схеме 6.5. Атомы азота в аммиаке не могут образовывать таких структур, поскольку расстояние $\text{N}-\text{H}$ значительно короче, в результате чего σ^* -орбитали располагаются по энергии намного выше. Поэтому они не играют заметной роли и, следовательно, молекула NH_3 не может

выступать эффективным акцептором при координировании атомом переходного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прекрасный общий обзор темы с точки зрения химика-экспериментатора представляет работа: Gilheany D. C., *Chem. Rev.*, **94**, 1339 (1994).
2. Martin J. C., *Science*, **221**, 509 (1983).
3. Reed A. E. and Weinhold F., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3586 (1986).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell University Press (1960).

КАК ЛУЧШЕ ОПИСЫВАТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ И В ЧЕМ СОСТОИТ ПРАВИЛО 18 ЭЛЕКТРОНОВ?

В течение многих лет взаимодействие атомов переходных металлов с окружающими их лигандами описывали с помощью теории кристаллического поля (ТКП). Модель широко использовалась для интерпретации электронных спектров; она также позволила получить интересные взаимосвязи между электронными структурами и теплотой образования оксидов, халькогенидов и галогенидов металлов. С ее помощью удалось проанализировать изменение скорости замещения лигандов в октаэдрических комплексах переходных металлов при движении вдоль первого ряда переходных элементов и таким образом интерпретировать экспериментальные данные по поведению лабильных и инертных комплексов с точки зрения электронного строения. Следует отметить, однако, что исследователи постоянно недоумевали по поводу того, что наибольшие значения параметра расщепления орбиталей e_g/t_{2g} соответствуют нейтральным молекулам (типа CO или C₂H₄), хотя модель кристаллического поля основана на представлениях о ионном характере связей. Используемый часто термин «теория поля лигандов» употребляют в разных смыслах. Как правило, подразумевается улучшенный вариант ТКП с учетом некоторых орбитальных взаимодействий для объяснения связывания лигандов типа CO. Этот же термин применяют к подходу, очень похожему на метод молекулярных орбиталей.

Прежде всего следует подчеркнуть, что в изучении молекул и твердых тел просто не существует «наилучшего» общего подхода, поскольку любая используемая в химии теоретическая модель всегда тесно связана с конкретной рассматриваемой проблемой. Теория кристаллического поля представляет собой лишь один из удобных методов описания расщепления энергетических уровней в октаэдрических и тетраэдрических соединениях. Правильно проведенная параметризация в задачах такого рода [1] позволяет адекватно

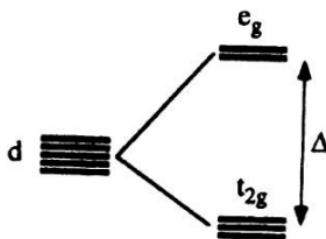


Схема 7.1

описывать спектры указанных соединений. Теория действительно существует уже достаточно давно. Она достаточно проста, хотя, конечно, простота сама по себе не гарантирует надежность получаемых результатов. Обычно при обсуждении ТКП подчеркивают, что она основана на результатах, вытекающих из симметрии рассматриваемых систем. В качестве примера можно рассмотреть уровни, соответствующие *d*-орбиталям атома переходного металла. В газовой фазе (точечная группа K_h) пять *d*-уровней преобразуются подобно неприводимому *d*-представлению указанной точечной группы (напомним, что неприводимые представления этой группы принято обозначать символами *s*, *p*, *d*, *f*, ...). Это представление пятикратно вырожденное, поэтому энергия пяти *d*-орбиталей одинакова. В октаэдрическом поле кристалла (точечная группа O_h) или в октаэдрическом комплексе той же симметрии максимальная степень вырождения равна трем.

Таким образом, из соображений симметрии следует, что *d*-орбитали должны расщепиться на две группы (e_g и t_{2g} , как показано на схеме 7.1) с разницей энергий Δ , однако из этих соображений, как часто бывает в теории симметрии, нельзя определить, какой из наборов соответствует более низкой энергии.

Вы, конечно, правы. Фактически мы еще ничего не говорили о химических связях, однако основной предпосылкой ТКП является представление об электростатическом характере взаимодействий, хотя можно предложить и другую модель, дающую такое же расщепление энергетических уровней. Разность энергий при расщеплении можно вычислить достаточно просто, используя в теории возмущений поле, создаваемое шестью отрицательными зарядами $-ze$ (расположенными в вершинах октаэдра) и ионным остовом центрального атома (заряд Ze). Такое поле может быть разделено на общую, «сферическую» составляющую, повышающую энергию

всех орбиталей на величину $6Zze^2/a$ (через a обозначено расстояние металл—лиганд), и компоненту, соответствующую конкретному положению лиганда. Наличие последней не влияет на энергию s -и p -орбиталей, но приводит к расщеплению d -уровней на величину $10Dq$, где $Dq = (1/6)(Zze^2/a^5) \cdot \langle r^4 \rangle$, а через $\langle r^4 \rangle$ обозначено математическое ожидание величины r^4 (r — расстояние электрон — ядро). Легко объяснить, почему в этой схеме два набора d -уровней оказываются неэквивалентными. Как видно из схемы 7.2, орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ направлены прямо на отрицательные заряды, поэтому

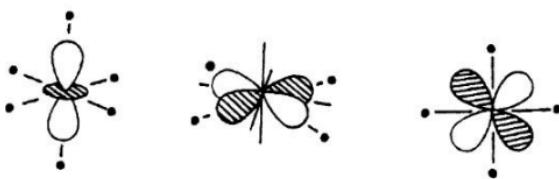


Схема 7.2

электроны на этих орбиталах должен испытывать более сильное отталкивание, чем электроны орбиталей с направлениями между лигандами (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}). Положение условного «центра тяжести» системы d -уровней сохраняется (результат применения теории возмущений), поэтому энергии трех уровней уменьшаются на величину $2/5\Delta$ или $4Dq$, а двух — возрастают на $3/5\Delta$ или $6Dq$. Характерная особенность теории кристаллического поля состоит в том, что она позволяет легко описывать расщепление уровней в структурах с высокой симметрией. В то же время ее трудно применять [2] в случае некубических групп (характерных для многих систем, не обладающих тетраэдрической или октаэдрической структурой). Следует заметить, что эта сложная проблема вообще редко упоминается или обсуждается в научной литературе.

В то же время практически все расчеты комплексов переходных металлов (начиная от прямых применений метода Хюккеля до методов *ab initio*) основаны на орбитальных представлениях.

Разнообразие возможных применений метода для металлокомплексов было продемонстрировано в известной работе Рональда Хоффмана [2], причем его общий подход напоминает приведенные выше рассуждения для молекулы метана, в которых мы просто не воспользовались термином «теория поля лиганда». Однако существует значительно более простой (но при этом весьма эффективный) вариант теории кристаллического поля с привлечени-

ем молекулярных орбиталей, который называют моделью углового перекрывания (МУП) орбиталей [2, 4].

Рассмотрим взаимодействие между двумя орбиталями с различной энергией (или электроотрицательностью), принадлежащими атомам M и X в системе MX_n , показанной на рис. 7.1 (мы уже рассматривали аналогичную систему в гл. 2). Атомы обладают различной электроотрицательностью и, следовательно, им должны соответствовать различные значения констант α , описывающих взаимодействие атомных орбиталей. В тоже время следует вспомнить, что эти константы (α_1, α_2) связаны посредством интеграла взаимодействия β , и эта связь может быть записана в простой форме векового уравнения (без перекрывания)

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0, \quad (7.1)$$

имеющего два решения $E \sim [(\alpha_1 + \alpha_2) + ((\alpha_1 - \alpha_2)^2 + 4\beta^2)^{1/2}]/2$. Разлагая алгебраические выражения под знаком квадратного корня, можно получить решения в форме $E \sim \alpha_1 + \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2) - \beta^4/(\alpha_1 - \alpha_2)^3$ и $E \sim \alpha_2 - \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2) + \beta^4/(\alpha_1 - \alpha_2)^3$. Учитывая, что величины β, α_1 и $\alpha_2 < 0$ и полагая $\alpha_1 < \alpha_2$, можно построить диаграмму энергетических уровней (рис. 7.1). Энергия стабилизации связывающей орбитали равна $E = \beta^2/(\alpha_1 - \alpha_2) - \beta^4/(\alpha_1 - \alpha_2)^3$. Этот же результат можно получить, используя для оценки энергии взаимодействия теорию возмущений. Ниже будет показано, что интересующие нас

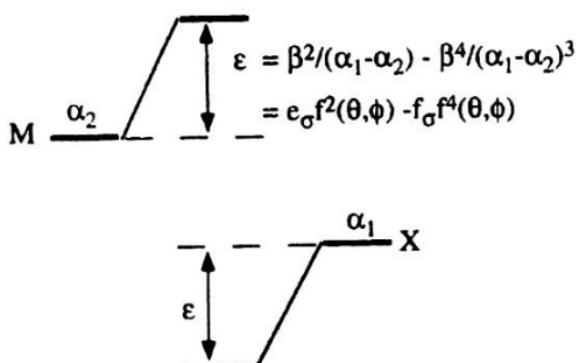


Рис. 7.1. Взаимодействие между двумя орбиталями с разной энергией (или электроотрицательностью), относящимися к атомам металла или лиганда в системе MX_n , которое соответствует члену второго порядка в теории возмущений

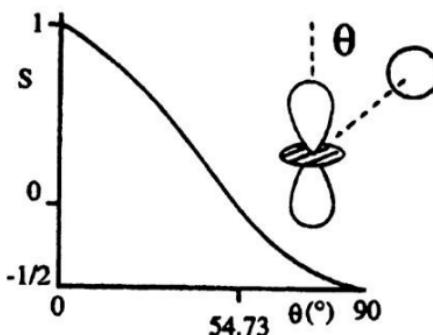


Рис. 7.2. Угловая зависимость перекрывания $1s$ -орбитали водорода (или σ -орбитали лиганда в общем случае) с орбиталью d_{z^2} атома металла. (Зависимость от геометрии в рассматриваемой системе имеет вид $S = S_0(r)[3 \cos^2(\theta) - 1]/2$, где r — межатомное расстояние.)

величины действительно связаны с членами второго и четвертого порядка (β^2 и β^4) в разложении по теории возмущений.

Вообще говоря, представляется очевидным, что в теории возмущений члены второго порядка всегда должны значительно превышать по значению члены четвертого порядка.

Конечно, обычно так и бывает. Напомним, что интеграл взаимодействия β для пары орбиталей пропорционален интегралу перекрывания и определяется двумя параметрами: межъядерным расстоянием и взаимным расположением орбиталей в пространстве. Ниже мы (для простоты) будем считать межъядерное расстояние постоянным и изучать только зависимость степени взаимодействия от угловых переменных, получая результаты в виде показанной на рис. 7.2 картины перекрывания $1s$ -орбитали водорода (или σ -орбитали лиганда в общем случае) с d_{z^2} -орбиталью атома металла. Получаемая зависимость перекрывания от геометрии расположения орбиталей описывается кривой $S = S_0(r)[3 \cos^2(\theta) - 1]/2$, r — межатомное расстояние. В общем случае $S = S_0(r)f(\theta, \phi)$, где функции $f(\theta, \phi)$ представляют собой набор сферических гармоник, описывающих угловое поведение атомных орбиталей, и зависят от полярных координат (θ, ϕ) , которые определяют положение лиганда относительно некоторой выделенной оси координат [4]. Мы можем воспользоваться записью в форме $\beta = \beta_0 f(\theta, \phi)$, где член β_0 содержит всю информацию относительно функциональных зависимостей от расстояния. Затем энергия стабилизации для рассматриваемой системы может быть записана в виде $\varepsilon = \beta_0^2 f^2(\theta, \phi)/(\alpha_1 - \alpha_2) - \beta_0^4 f^4(\theta, \phi)/(\alpha_1 - \alpha_2)^3$ или (при введении

новых параметров $e_\sigma = \beta_0^2/(\alpha_1 - \alpha_2)$ и $f_\sigma = \beta_0^4/(\alpha_1 - \alpha_2)^3$ в виде $\varepsilon = e_\sigma(3\cos^2(\theta) - 1)^2 - f_\sigma(3\cos^2(\theta) - 1)^4$. Новые параметры e_σ и f_σ зависят как от природы металла и лиганда, так и от расстояния лиганд — атом металла. Величина ε в таких обозначениях соответствует разности энергий на диаграмме молекулярных орбиталей, как показано на рис. 7.1. Напомним, что e_σ по величине превосходит f_σ , так что для многих задач при рассмотрении молекулярных диаграмм можно ограничиться только этим членом.

Но не означает ли это, что для описания всех различных типов взаимодействий необходимо пользоваться весьма обширным набором параметров $f(\theta, \phi)$?

На самом деле ситуация выглядит намного проще. Вообще говоря, мы действительно должны знать все возможные значения параметров $f(\theta, \phi)$, однако для геометрии большинства интересующих нас комплексов металлов достаточно «запомнить» лишь несколько их значений. Например, показанные на схеме 7.3 значения параметров соответствуют не только октаэдрической геометрии, но и всем производным от нее структурам, возникающим при удалении лиганда (плоско-квадратной, квадратной пирамиде и т. п.).

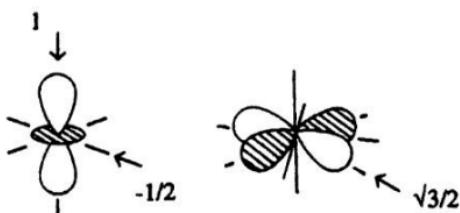


Схема 7.3

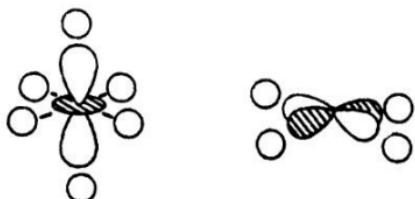


Схема 7.4

Приведенную картину можно использовать для построения диаграмм молекулярных σ -орбиталей октаэдрического комплекса MH_6 , (схема 7.4), что еще раз демонстрирует удобство и замечательную

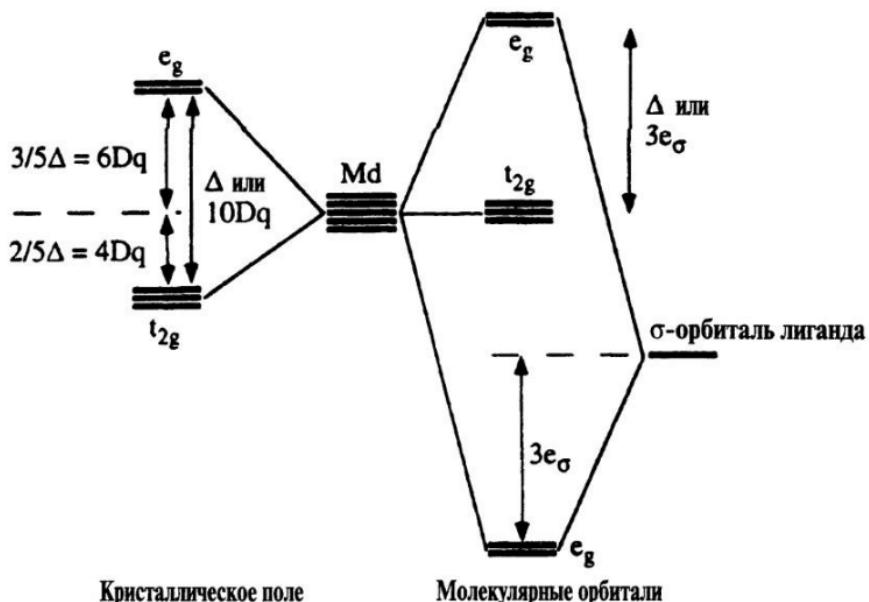


Рис. 7.3. Слева показана диаграмма взаимодействия металл — лиганд, полученная по теории кристаллического поля и демонстрирующая расщепление пяти атомных *d*-уровней, а справа — диаграмма молекулярных орбиталей, учитывающая *d*-орбитали металла и только σ -орбитали лигандов

простоту излагаемого подхода, основанного на рассмотрении лишь членов второго порядка в теории возмущений. Задача решается простым суммированием всех указанных на этой структуре индивидуальных взаимодействий, т. е.

$$\varepsilon = \sum_i e_\sigma f_i^2(\theta, \phi). \quad (7.2)$$

Таким образом, энергия взаимодействия шести σ -орбиталей лигандов ($i = 1 - 6$) с орбиталью d_{z^2} равна сумме $[1^2 + 1^2 + (-\frac{1}{2})^2 + (-\frac{1}{2})^2 + (-\frac{1}{2})^2 + (-\frac{1}{2})^2]e_\sigma = 3e_\sigma$. Энергия взаимодействия шести σ -орбиталей лигандов с $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью тоже равна $[(-\sqrt{3}/2)^2 + (-\sqrt{3}/2)^2 + (\sqrt{3}/2)^2 + (\sqrt{3}/2)^2]e_\sigma = 3e_\sigma$. Совпадение этих значений свидетельствует о вырождении этих двух орбиталей (чего и следовало ожидать из соображений симметрии). Кстати, аналогичный результат можно получить также другим методом, выписав нормированную симметризованную линейную комбинацию орбиталей лигандного набора

e_g и вычислив единственное значение « $f(\theta, \phi)$ » для этой волновой функции [4]. Орбитали d_{xz}, d_{xy}, d_{yz} не могут взаимодействовать с σ -орбиталями лигантов (по ограничениям, связанным с симметрией) и остаются несвязывающими. Диаграмма молекулярных орбиталей, включающая d -орбитали металла и только σ -орбитали лигантов, показана на рис. 7.3 справа. Слева приведена аналогичная диаграмма, полученная из теории кристаллического поля с соответствующими обозначениями Dq . Стоит отметить, что мы используем величину Δ для описания расщепления e_g/t_{2g} в обеих моделях.

Совершенно ясно, что модель углового перекрывания (МУП) значительно эффективнее теории кристаллического поля во многих задачах, связанных с расчетом диаграмм молекулярных орбиталей для комплексов переходных металлов, так как она позволяет легко определять параметры $f(\theta, \phi)$ при любой геометрии рассматриваемых систем. Проблема состоит в том, что для многих комплексов представляют интерес и σ -, и π -взаимодействия, а ТКП является ионной моделью и, следовательно, эти обозначения не имеют смысла. Как решается эта проблема в МУП атомных орбиталей?

В отличие от ТКП, модель углового перекрывания атомных орбиталей позволяет учитывать σ -, π - (и δ -) взаимодействия естественным образом, поскольку введение параметров e_σ, e_π и e_δ — это логичное расширение описываемой теории [3]. На схеме 7.5 показано перекрывание между π -орбиталями лигантов и $d\pi$ -орбиталью металла, а на рис. 7.4 — диаграммы для октаэдрических комплексов



Схема 7.5

ML_6 и MX_6 , содержащих π -акцепторы и π -доноры соответственно (эти типы лигантов обычно, но не всегда обозначают как L и X). Для молекул с геометрией указанного типа (и всех их производных, возникающих при отщеплении лигантов) все параметры $f(\theta, \phi) = 1$. Из рис. 7.4 легко понять, почему наличие π -акцепторов приводит к увеличению, а π -доноров — к уменьшению Δ . Зависимость величины Δ от природы лиганда экспериментально описывается спектрохимическим рядом, получаемым при изучении электронных спектров

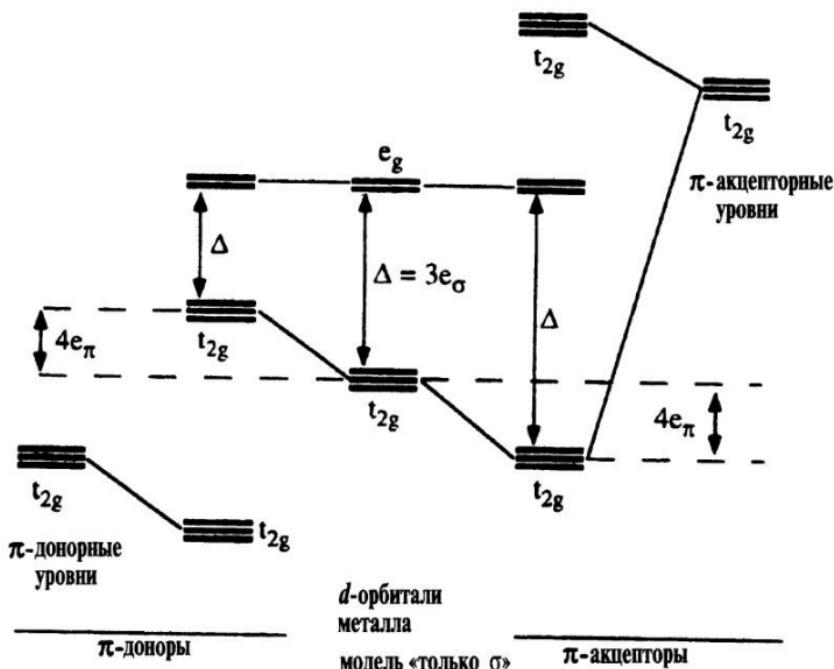


Рис. 7.4. Орбитальные диаграммы для октаэдрических комплексов типа ML_6 (L — π -акцептор) и MX_6 (X — π -донор)

комплексов. Этот результат чрезвычайно важен для понимания химических свойств таких соединений. Теория кристаллического поля не позволяет получить подобные зависимости.

«Химическое регулирование» величины Δ путем изменения природы лиганда представляется, конечно, чрезвычайно интересной методикой. Позволяет ли метод «управлять» другими свойствами изучаемых систем?

Возможно, самым поразительным результатом развиваемой теории является возможность определения спинового состояния молекул или твердых соединений (в последнем случае, однако, ситуация значительно усложняется из-за кооперативных эффектов между ближайшими атомами металла). Показанные на схеме 7.6 высокоспиновая (hs) и низкоспиновая (ls) конфигурации для октаэдрической d^5 -системы позволяют сделать некоторые выводы. Очевидно, что (напомним, что в модели учитываются одноэлектронные вклады в энергию) высокоспиновое расположение является энергетически невыгодным, поскольку два электрона располагаются

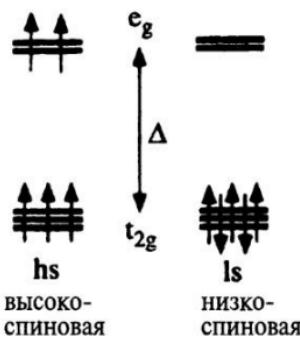


Схема 7.6

на более высоких орбиталах (полная разность энергий составляет 2Δ). Однако в низкоспиновой конфигурации все электроны спарены, что также должно приводить к потерям в энергии вследствие электростатических и обменных взаимодействий (как показано в книге [4], соответствующие этим взаимодействиям члены имеют вид $\sim 1/r_{ij}$, где r_{ij} — расстояние между электронами). Эти потери энергии можно обозначить через $2P$ (P — энергия спаривания). Низкоспиновая форма должна быть более стабильной и обнаруживаться при соотношении энергий $\Delta/P > 1$, а высокоспиновая — при соотношении $\Delta/P < 1$. Для металлов первого переходного ряда часто выполняется условие $\Delta/P < 1$ и, соответственно, преобладают высокоспиновые формы. В некоторых системах значения Δ и P примерно равны, вследствие чего их электронные состояния зависят от температуры или давления. Атомы металлов второго и третьего переходных рядов больше по размерам (что уменьшает энергию спаривания P , так как электроны в среднем располагаются дальше друг от друга) и сильнее взаимодействуют с лигандаами (т. е. значение Δ возрастает), вследствие чего отношение Δ/P увеличивается и становится больше 1, а среди их соединений преобладают низкоспиновые конфигурации (см. гл. 4). В конце этой главы мы также обсудим еще одну важную роль, которую играют π -акцепторные лиганды.

Существует общее правило расчета членов второго порядка в выражении для энергии углового перекрывания, которое очень удобно для построения диаграмм молекулярных орбиталей. В соответствии с этим правилом, полная энергия взаимодействия d -орбиталей центрального атома с λ -орбиталями ($\lambda = \sigma, \pi$) всех n лигандов равна $\sum_i \varepsilon_i = n e_\lambda$. Например, сумма значений ε для каждой из e_g -орбиталей показанного на рис. 7.3 октаэдрического комплекса

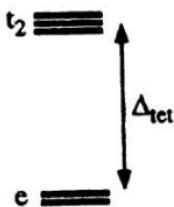


Схема 7.7

MH_6 составляет $\sum_i \varepsilon_i = 3e_\sigma + 3e_\sigma = 6e_\sigma$, где 6 соответствует числу σ -орбиталей лигантов. Аналогично, для набора π -орбиталей системы на рис. 7.4 имеем $\sum_i \varepsilon_i = 4e_\pi + 4e_\pi + 4e_\pi = 12e_\pi$, где 12 вновь соответствует числу π -орбиталей лигантов. Это правило сумм особенно удобно при расчете диаграммы уровней (а следовательно, и значений Δ) в тетраэдрических молекулах. Из теории групп известно, что в таких системах d -орбитали расщепляются (как показано на схеме 7.7) так, что в σ -взаимодействия вовлекается лишь набор высокоЭнергетических уровней с симметрией t_2 , поэтому значение ε для σ -орбиталей точно равняется $4e_\sigma/3$, поскольку система содержит четыре σ -лиганда и три орбитали. Сравнение величины $\Delta_{\text{тетр}}$ в такой модели (ее можно назвать моделью «только σ ») с аналогичным значением для октаэдрической формы ($\Delta_{\text{окт}} = 3e_\sigma$) позволяет легко получить соотношение $\Delta_{\text{тетр}} = (4/9)\Delta_{\text{окт}}$. При включении в расчеты π -взаимодействий картина усложняется, и коэффициент $(4/9)$ пропадает, хотя необходимо учитывать, что такие взаимодействия значительно слабее σ -взаимодействий.

Этот способ вывода соотношения намного быстрее (и элегантнее), чем основанный на ТКП. Существует ли в методе молекулярных орбиталей параметр, аналогичный энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)?

Вы правильно заметили, что один из простых и легкодоступных результатов теории кристаллического поля состоит в установлении корреляции между теплотой образования соединений переходных металлов и энергией стабилизации кристаллическим полем. Существует аналогичный подход вычисления энергии стабилизации при образовании комплекса как функции от числа d -электронов, однако с использованием модели углового перекрывания орбиталей. Подход основан на представлении об энергии стабилизации молекулярных

орбиталей (ЭСМО). При образовании комплекса, как мы уже видели на примере рис. 7.3, четыре электрона стабилизируются на самой нижней орбитали, что дает для ЭСМО значение $4 \cdot 3e_{\sigma} = 12e_{\sigma}$. При заполнении t_{2g} -орбиталей это значение не меняется (поскольку в используемой «только σ »-модели эти уровни несвязывающие), однако заполнение e_g -уровней энергетически невыгодно, и значение ЭСМО уменьшается. Этот результат можно обобщить в виде формулы ЭСМО = $12e_{\sigma} - n(e_g)e_{\sigma}$, где $n(e_g)$ означает число электронов на e_g -орбиталах. На рис. 7.5 показана зависимость ЭСМО от числа d -электронов в такой «только d -орбитальной» модели, а также

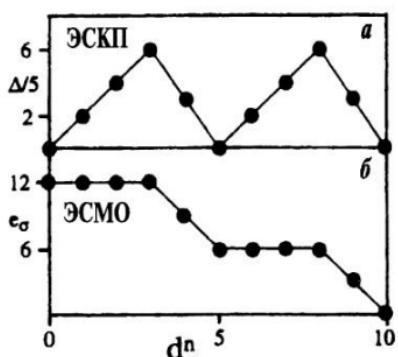


Рис. 7.5. а — Зависимость величины ЭСКП от числа d -электронов для октаэдрического комплекса; б — аналогичная зависимость величины ЭСМО (выбрана высокоспиновая конфигурация)

соответствующее изменение величины ЭСКП. Обе зависимости соответствуют высокоспиновому состоянию. Добавление к ним правильно подобранных наклонных оснований приводит к одинаковым графикам, как показано на рис. 7.6. Таким образом, мы еще раз убеждаемся, что обе модели приводят к одинаковым результатам, в соответствии с требованиями симметрии. Аналогичные результаты можно получить также из МУП, если включить в рассмотрение и π -эффекты (поскольку обычно $e_{\sigma} > e_{\pi}$). На рис. 7.7 представлены некоторые зависимости такого типа, рассчитанные на основе экспериментальных данных. Следует отметить, что в обеих моделях изменения энергии вдоль ряда малы по сравнению с полной энергией.

А каким образом следует подбирать наклонные основания?

Вообще говоря, проблема точного определения энергетических факторов при образовании химических соединений представляет

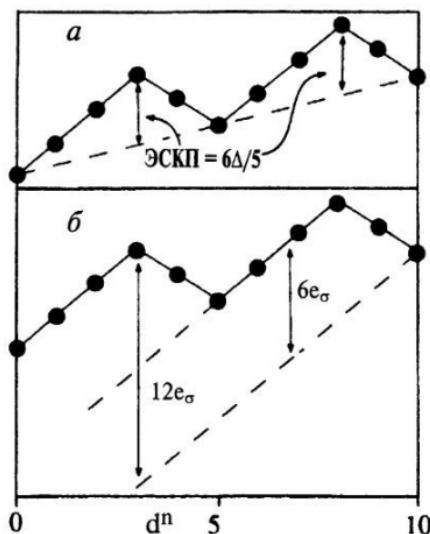


Рис. 7.6. Зависимости *a* и *б* (рис. 7.5) после добавления наклонного основания

собой очень сложную задачу (см. гл. 5). При использовании электростатической модели (которая и лежит в основе ТКП) можно считать, что положительный наклон возникает из-за постепенного уменьшения расстояний металл — лиганд при движении слева направо по периодической таблице. В теории молекулярных орбиталей наклон возникает из-за небольшого вклада в ΔH от nd -орбиталей, что и показано на рис. 7.7; особенно подчеркнута важная роль $(n+1)s$, p -орбиталей металла при интерпретации таких данных. Наклон также демонстрирует возрастание роли указанных орбиталей при движении вдоль периодической системы. Уже для атома цинка d -орбитали представляют собой часть так называемого атомного остова.

А можно ли применять предлагаемый подход для изучения лабильных и инертных комплексов переходных металлов?

Да, описанная «только- d -орбитальная» концепция полезна и при изучении инертных и лабильных комплексов переходных металлов. В качестве характерных соединений таких типов можно выбрать комплексы Cr(III) (обычно они медленно реагируют в воде и могут считаться достаточно инертными) и Cr(II) (последние быстро теряют лиганды из координационной сферы). Для этих комплексов достаточно легко можно вычислить изменение энергии активации

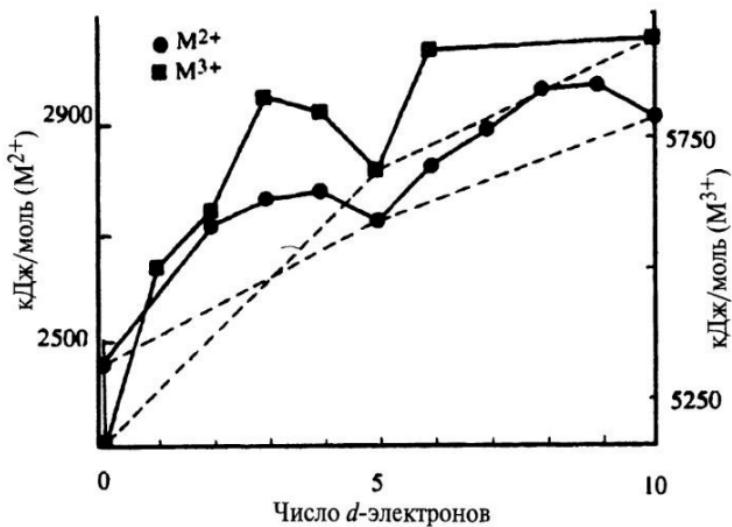


Рис. 7.7. Экспериментальные данные по теплоте гидратации двухвалентных (кружки) и трехвалентных (квадратики) ионов металлов первого переходного ряда (обратите внимание на значения в начальной точке оси абсцисс)

(связанное с изменением величины ЭСКП или ЭСМО в процессе перехода от октаэдрической к квадратно-пирамидальной форме) в зависимости от числа d -электронов. (Возможно, что на самом деле механизм не такой, но несомненно, что существенную роль в нем играет разрыв связи металл—лиганд.) Диаграмма для октаэдра уже приводилась выше (см. рис. 7.3), а на рис. 7.8 приведена соответствующая схема для квадратной пирамиды, полученная из уравнения (7.2) при использовании модели углового перекрывания орбиталей.

Действительно, из простого подсчета видно, что энергия взаимодействия σ -орбиталей пяти лигандов ($i = 1 - 5$) с z^2 -орбиталью равна $[1^2 + (-1/2)^2 + (-1/2)^2 + (-1/2)^2 + (s - 1/2)]e_\sigma = 2e_\sigma$, а энергия взаимодействия σ -орбиталей пяти лигандов с $(x^2 - y^2)$ -орбиталью — $[(-\sqrt{3}/2)^2 + (-\sqrt{3}/2)^2 + (\sqrt{3}/2)^2 + (\sqrt{3}/2)^2]e_\sigma = 3e_\sigma$, что совпадает со значениями для октаэдра.

Получить этот результат методом ТКП значительно сложнее, прежде всего потому, что для некубической геометрии необходимо, помимо параметра Dq , использовать и второй параметр Cp (хотя многие химики не осознают важность этого требования). Кроме того, нам неизвестно соотношение между этими параметрами, что

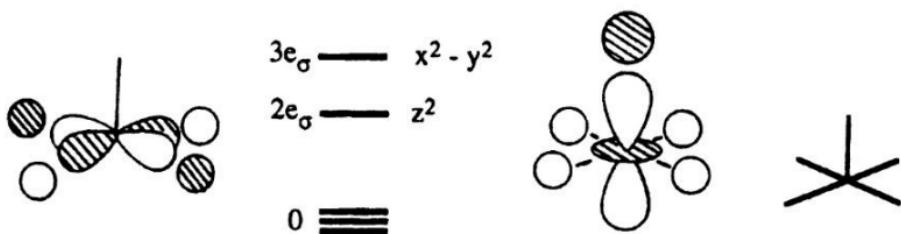


Рис. 7.8. Диаграмма модели углового перекрывания орбиталей для квадратной пирамиды

требует введения соответствующего коэффициента $\rho = Dq/Cp$. После этого можно легко вычислить разности энергий $\Delta\text{ЭСМО}$ и $\Delta\text{ЭСКП}$, используя диаграммы МУП и ТКП для октаэдра и квадратной пирамиды. Приведенные на рис. 7.9 результаты расчетов (после добавления соответствующего наклонного основания) хорошо согласуются [4] с экспериментально полученными кинетическими кривыми, т. е. зависимостями логарифмов констант скоростей от концентраций.

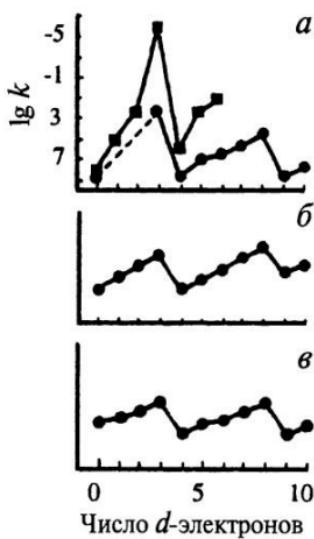


Рис. 7.9. а — Экспериментально полученные кинетические кривые для реакций дегидратации двухвалентных (кружки) и трехвалентных (квадратики) ионов металлов первого переходного ряда; б, в — рассчитанные изменения энергии активации процесса потери лиганда октаэдрическим комплексом в зависимости от числа d -электронов; предполагается, что эти изменения равны ЭСМО (б) или ЭСКП ($\rho=1$) (в) процесса перехода от октаэдра к квадратной пирамиде с добавлением наклонного основания

Успех рассматриваемых моделей в значительной степени связан с правильным использованием свойств симметрии. Результат, относящийся к лабильности комплексов переходных металлов, вытекает из вида диаграмм энергетических уровней для MX_6 и MX_5 . Для задач такого типа не очень важен выбор используемой модели, однако можно отметить большую «гибкость» МАО, что может иметь значение при изучении или объяснении вариаций величины Δ для различных типов лигандов. Несмотря на простоту, эта модель позволяет уловить многие особенности и нюансы взаимодействий в системах (переходный металл — лиганд). Понятно, что для вычисления конкретных значений и характеристик, связанных с длинами связей, энергиями и степенью перемешивания $s/p/d$ -орбиталей, необходимо пользоваться значительно более сложными модельными построениями.

Сказанное заставляет задуматься над тем, какой физический смысл заложен в правиле 18 электронов? Почему оно прекрасно описывает соединения типа $Cr(CO)_6$, но очевидно неприменимо к соединениям типа $Ni(H_2O)_6^{2+}$?

На самом деле механизм действия этого правила (иногда его называют правилом эффективного атомного номера) достаточно прост. Идея заключается в том, что полное число электронов, (формально) необходимых для стабилизации рассматриваемых систем, должно соответствовать числу электронов в атоме следующего инертного газа, т. е. в данном случае сумме $2(s) + 6(p) + 10(d) = 18$. В качестве примера рассмотрим показанную на рис. 7.10 диаграмму молекулярных орбиталей октаэдрического комплекса MH_6 , в которой использованы d -, s - и p -орбитали металла. Диаграмма построена путем сочетания комбинаций из орбиталей лигандов с соответствующими орбиталями центрального атома. Заметим, что есть шесть связывающих орбиталей (симметрии $a_{1g} + e_g + t_{1u}$) и три несвязывающих (симметрии t_{2g}). Исходя из основного правила стабильности системы (требующего, чтобы все связанные и несвязанные уровни были заполнены), мы получаем общее число электронов 18. Если лиганда являются также π -акцепторами электронов, то в системе дополнительно стабилизируется и набор t_{2g} -орбиталей, в результате все занятые уровни становятся связывающими. Отметим, что используемый нами критерий стабильности предполагает существование достаточно широкого энергетического интервала ВЗМО — НСМО. Во многих системах большое различие в энергиях ВЗМО и НСМО приводит

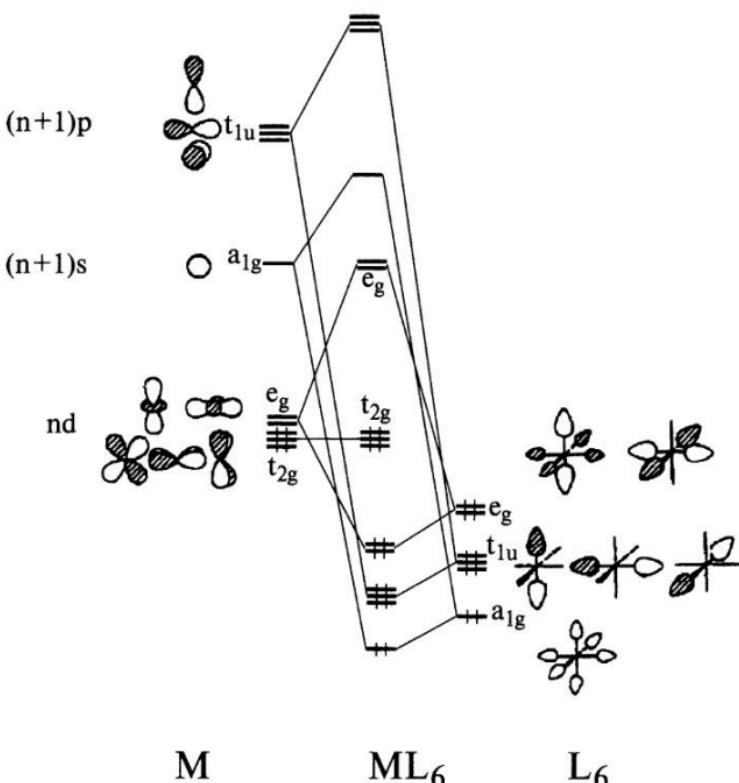


Рис. 7.10. Диаграмма молекулярных орбиталей для комплекса MH_6 , построенная с использованием валентных s -, p - и d -орбиталей металла.

к геометрической и кинетической стабильности. В случае лигантов слабого поля (и особенно, если они являются π -донорами) интервал $e_g - t_{2g}$ узкий, поэтому с небольшими затратами энергии могут заполняться и σ -разрыхляющие e_g -орбитали, что нарушает правило 18 электронов. Длины связей при этом увеличиваются, но молекула не разваливается; именно к этой категории относится приведенный вами пример иона $Ni(H_2O)_6^{2+}$. Строго говоря, в случае октаэдрического комплекса наличие в молекуле 18 электронов придает особую устойчивость лишь тогда, когда металл координирован лигандаами сильного поля.

В таких системах разрыхляющие орбитали имеют (по определению) высокую энергию и создают достаточно большую разницу в энергиях между связывающими и разрыхляющими уровнями. Из всего изложенного можно прийти к выводу, что устойчивые

соединения формируются лишь тогда, когда ни одна из этих «сильноразрыхляющих» орбиталей не занята?

Вы правы, и этот вывод может быть обобщен для многих геометрических конфигураций, т. е. если в системе есть n σ -орбиталей лигандов, то ее диаграмма содержит n связывающих и n разрыхляющих орбиталей. Например, атом металла с пятью d -, тремя p - и одной s -орбиталью будет иметь $(9 - n)$ несвязывающих орбиталей. Заполнение всех связывающих и несвязывающих орбиталей вновь приводит нас к $2(n + 9 - n) = 18$ электронам, ассоциированным с центральным атомом металла. При этом следует четко осознавать, что фразу «ассоциированные с центральным атомом электроны» не следует понимать дословно, так как некоторые из них находятся на орбиталях, локализованных преимущественно на лигандах, как показано на рис. 7.10. Предлагаемый метод подсчета — это лишь способ учета электронов.

Каким образом следует подсчитывать число электронов?

Наиболее простой метод заключается в заполнении электронами всех низколежащих орбиталей лигандов. Например, ион Cl^- отдает два электрона с направленной к атому металла гибридной sp -орбитали, подобно CO , CN^- или этилену. Обычно считают, что η^n -кольца циклических полиенов с n атомами отдают то число электронов, которое соответствует их устойчивости по правилу Хюккеля (подробнее см. гл. 13, схема 13.1). Так, систему $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ (Cp) можно рассматривать как Cp^- , который отдает шесть электронов. Ферроцен Cp_2Fe подчиняется правилу 18 электронов, если его рассматривать как $(\text{Cp}^-)_2\text{Fe}^{2+}$ ($2 \cdot 6$ электронов от $(\text{Cp}^-)_2$ и 6 от Fe^{2+}). Метод достаточно произведен, другие подходы приводят к подобным результатам. Например, молекула ферроцена имеет те же 18 электронов, если ее построить из нейтральных фрагментов Cp_2Fe , т. е. $2 \cdot 5$ электронов от Cp и 8 электронов от Fe .

А можно ли предложить похожую схему для правила «восьми электронов»?

Конечно, поскольку правила 8 и 18 электронов фактически вытекают из общей концепции, основанной на правиле эффективного атомного номера. В 18-электронных системах формально заполнены s -, p - и d -орбитали, а в 8-электронных (октетных) системах заполнены только s - и p -орбитали. Так, метан имеет четыре связывающие пары электронов, а аммиак — три связывающие пары и одну

свободную (аналогично тому, как молекула $\text{Cr}(\text{CO})_6$ имеет шесть σ -связывающих пар и три σ -несвязывающие пары). Эти электронные пары возникают из четырех орбиталей центрального атома (одна s - и три p -орбитали). Соединение с двадцатью электронами, т. е. молекула с занятыми высоконаправленными орбиталями, не может существовать реально. Например, если в $\text{Cr}(\text{CO})_6$ фотохимически возбудить электрон до e_g -орбитали, то образовавшаяся структура сперва потеряет группу CO и превратится в 16-электронное соединение $\text{Cr}(\text{CO})_5$, а затем (воссоединившись с потерянной группой или присоединив к себе похожий фрагмент) вновь «возникнет» в теоретически предсказываемой 18-электронной форме.

А что вы скажете о молекуле $\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)_3$, в которой можно насчитать именно 20 электронов? Кроме того, известны устойчивые соединения, в которых число электронов меньше восемнадцати.

Это очень интересный пример. В упомянутой молекуле действительно можно насчитать 20 электронов, однако следует учесть, что одна из комбинаций орбиталей лиганда (схема 7.8) имеет симметрию a_2 и, следовательно, не может взаимодействовать с орбиталями центрального атома [3]. Мы уже говорили в гл. 6 о существовании таких «гипервалентных» соединений у элементов главных групп. Ферроцен — очень устойчивое 18-электронное соединение, однако существует также никелоцен с 20 электронами. В молекулах такой геометрии есть низкая по энергии орбиталь, которая может быть заполнена. Более многочисленны молекулы, имеющие менее 18 электронов, в которых заполнены не все несвязывающие орбитали. Примером может служить 17-электронный $\text{V}(\text{CO})_6$. Обычно устойчивость этой молекулы объясняют тем, что выполнение правила 18 электронов привело бы к стерическим затруднениям, поскольку должен возникнуть димер $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$ (удовлетворяющий правилу 18 электронов для каждого отдельного центрального атома), между фрагментами которого существовало бы сильное отталкивание $\text{CO} \dots \text{CO}$ (которое и препятствует его образованию). Такие проблемы не возникают для 17-электронных фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$ или $\text{Co}(\text{CO})_4$, которые димеризуются с образованием $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ соответственно. Молекулы с «недостаточным» числом электронов часто содержат так называемый агостический атом водорода, т. е. атом водорода из органической части соединения, расположенный настолько близко к атому металла, что формальное число электронов увеличивается



Схема 7.8

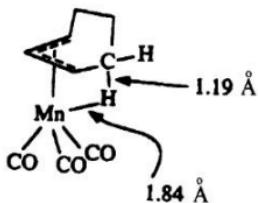


Схема 7.9

на два. Пример приведен на схеме 7.9: связь $M - H$ действительно увеличивает число электронов на атоме Mn с 16 до 18. При этом формально два добавочных электрона располагаются на связывающей $C - H$ -орбитали органического фрагмента до координации; в результате связь $C - H$ удлиняется (в рассматриваемой структуре до $1,19 \text{ \AA}$) при образовании агостической связи.

Вы ничего не сказали о плоско-квадратных молекулах типа $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$, содержащих 16 электронов.

В молекулах с плоско-квадратной геометрией ситуация противоположна той, что описана выше для соединения $W(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)_3$, так как симметрия одной из p -орбиталей (перпендикулярной к плоскости молекулы, как показано на схеме 7.10) не позволяет ей взаимодействовать ни с одной из σ -орбиталей лигандов. Кроме того, такая орбиталя является высокоэнергетической и остается незаполненной. Таким образом, число доступных орбиталей металла рано ($8 - n$) и число электронов в стабильном состоянии равно 16. Аналогичная картина наблюдается и для плоских трехкоординационных молекул элементов главных групп. Например, устойчивость молекул BX_3 ($X = \text{галогенид}$) с шестью электронами объясняется тем, что p -орбиталя, перпендикулярная к плоскости молекулы (схема 7.11), не может взаимодействовать с набором σ -орбиталей лигандов. При сравнении поведения двух описанных типов соединений обнаруживается

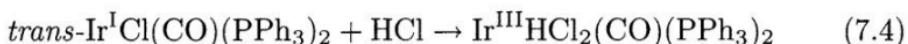


Схема 7.10



Схема 7.11

сходство: галогениды BX_3 легко присоединяют к себе галогенид-ионы, образуя тетраэдрические 8-электронные соединения (уравнение (7.3)), точно так же 16-электронные соединения присоединяют к себе пятый или шестой лиганд, образуя 18-электронные соединения. Примером может служить реакция окислительного присоединения (уравнение (7.4)).



ЛИТЕРАТУРА

1. Dunn T. M., McClure D. S. and Pearson R. G., *Some Aspects of Crystal Field Theory*, Harper and Row (1965).
2. Gerloch M. and Slade R. C., *Ligand Field Parameters*, Cambridge University Press (1973).
3. Albright T. A., Burdett J. K. and Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons (1985).
4. Burdett J. K., *Molecular Shapes, Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, John Wiley & Sons (1980).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ballhausen C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill (1964).
- Ballhausen C. J. and Gray H. B., *Molecular Electronic Structure*, Benjamin-Cummings (1980).
- Bersuker I. B., *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons (1996).

Bethe H., *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1928).

Cotton F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd Edition, John Wiley & Sons (1990).

DeKock R. and Gray H., *Chemical Structure and Bonding*, Benjamin/Cummings (1980).

Gerloch M., *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 117 (1990).

Jorgensen C. K., *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland (1971).

Jorgensen C. K., Pappalardo R. and Schmidtke H. H., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1422 (1963).

Orgel L. E., *Introduction to Transition Metal Chemistry*, Second Edition, Methuen (1966).

Schäffer C. E., *Structure and Bonding*, **14**, 69 (1973).

Smith D. W., *Structure and Bonding*, **12**, 49 (1972).

ГЛАВА 8

ТАК ЛИ ВЕЛИКИ РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНЫХ ГРУПП И КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ?

Не удивительно ли, что структура комплекса $\text{Os}_2(\text{Co})_6\text{C}_2\text{R}_2$ (схема 8.1) содержит фрагмент, включающий атомы тяжелых металлов, который по геометрии (квадрат) подобен циклобутану (схема 8.2), как будто фрагмент $\text{Os}(\text{CO})_4$ по электронной структуре сходен с CR_2 . Аналогично, молекула $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (схема 8.3) по форме подобна производным тетраэдрана C_4R_4 (схема 8.4), как будто группа CR по электронному строению совпадает с $\text{Co}(\text{CO})_3$. Действительно ли в таких примерах прослеживается общая закономерность?

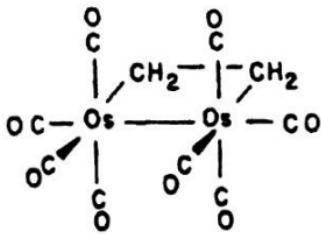


Схема 8.1

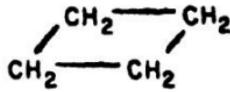


Схема 8.2

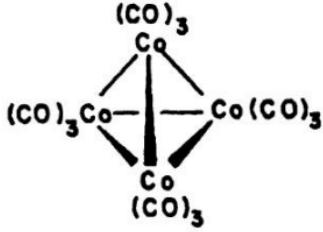


Схема 8.3

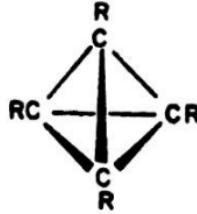
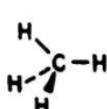


Схема 8.4

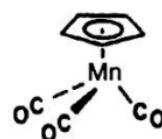
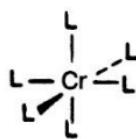
Интересно, что вы использовали термины «молекула» и «комплекс» для описания частиц, образованных атомами из двух разных частей периодической системы. Это связано с различиями в истории

ческом развитии двух областей химии. Но вы совершенно правильно уловили их сходство, которое первым заметил Роальд Хоффман [1] (см. также работу [2]), привлекший к нему внимание коллег и назвавший его изолобальной аналогией. Два фрагмента (например, CR и Ir(CO)₃) изолобальны, если у них совпадают форма и заполнение граничных орбиталей. Такая аналогия позволяет установить интересные связи между орбиталями фрагментов (неорганических и металлоорганических) и орбиталями органических соединений и элементов главных групп. Идеи такой аналогии восходят еще к некоторым догадкам Джека Халперна, заметившего удивительное сходство между строением промежуточных структур органи-

8 электронов



18 электронов



16 электронов

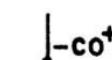


Рис. 8.1. Изолобальные аналогии между органическими и металлоорганическими фрагментами (из книги [5])

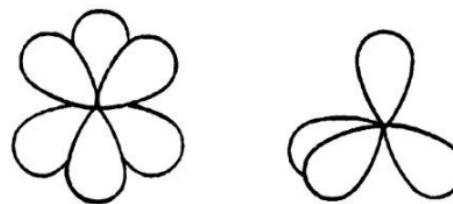


Схема 8.5

ческих соединений и переходных металлов и сходства структурно устойчивых форм каркасных и кластерных молекул (типа боранов и кластеров переходных металлов). Позднее эти представления были «воскрешены» и развиты в работах К. Уэйда [3] и М. Мингоса [4], которые подробнее рассмотрены в гл. 11. Тематика этой главы основана, главным образом, на материале и идеях книги [5].

На рис. 8.1 представлены простые схемы, позволяющие понять принципы и соотношения изолобальной аналогии между различными фрагментами, образуемыми элементами главных групп, и металлоорганическими структурами. Изолобальность на рисунке обозначается двусторонней стрелкой с петлей, символизирующей орбиталь. Вообще говоря, концепция изолобальности основывается на идеях метода валентных связей о том, что 8-электронную тетраэдрическую молекулу типа метана можно представить четырьмя гибридными орбиталями (направленными к вершинам тетраэдра), а 18-электронную молекулу типа $\text{Cr}(\text{CO})_6$ — шестью гибридами (направленными к вершинам октаэдра) (схема 8.5). Мы знаем, что происходит с молекулой метана при гомолитическом разрыве одной из связей $\text{C}-\text{H}$. При таком разрыве сперва образуется радикал метил с граничной орбиталью, содержащей один электрон и направленной к «потерянному» атому водорода. Потеря двух атомов водорода приводит к образованию метилена с двумя гибридными орбиталами (каждая из которых содержит по электрону и тоже направлена к одному из этих атомов водородов). При потере следующего атома водорода по тому же механизму образуется метиновый фрагмент с тремя граничными орбиталами такого же типа.

С таким же успехом мы могли проиллюстрировать обсуждаемую идею на примере не метана, а аммиака. Действительно, после потери одного атома водорода аммиак превращается в структурную единицу NR_2 , одна гибридная орбиталь которой содержит два электрона, а вторая — только один. Аналогично, вместо метана можно было начать рассмотрение с иона аммония NH_4^+ и получить соответствую-

щие орбитали для ионов NH_3^+ , NH_2^+ и NH^+ . Каким образом эти фрагменты могут соединяться и образовывать множество устойчивых молекул с восемью электронами на каждом центре, общеизвестно. Все эти соединения получаются посредством образования двухцентровых двухэлектронных связей между парами атомов с использованием неспаренных электронов каждой гибридной орбитали.

Точно такой же процесс может быть использован в случае $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и других молекул с переходными d^6 -металлами, имеющих шесть двухэлектронных лигандов, что приводит к 18-электронному комплексу. В общем случае для такой молекулы при гомолитическом разрыве одной связи $\text{Cr} - \text{CO}$ или $\text{Cr} - \text{L}$ (буквой L обозначен двухэлектронный лиганд) один электрон остается на лиганде L, а второй — на атоме Cr. Так, одновременно образуются отрицательно заряженный фрагмент CrL_5^- и положительно заряженный лиганд L^+ . В дальнейших рассуждениях мы можем даже не запоминать заряды на центральных атомах и упростить свою задачу, вспомнив, что нейтральный атом Mn изоэлектронен Cr^- . Следует отметить, что при этом образуется структурный элемент MnL_5 (квадратная пирамида, конфигурация d^7), а также то, что одна из гибридных орбиталей направлена к «потерянному» лиганду и содержит один электрон (такая же картина наблюдается при гомолизе метана). Эта гибридная орбиталь является смешанной по составу и представляет собой комбинацию орбиталей металла $3d$, а также (частично) $4s$ и $4p$ (аналогично тому, как соответствующая орбиталь в CH_3 по характеру представляет смесь $2s$ - и $2p$ -орбиталей углерода). Очень важно, что эта орбиталь во всем подобна граничной орбитали метильного радикала. Таким образом, основной вывод состоит в том, что фрагменты MnL_5 и CH_3 (или CR_3) являются изолобальными.

Вы упомянули выше, что не обязательно рассматривать отщепление лигандов именно у молекулы метана, можно использовать в качестве «стартовой» иную частицу, например ион аммония. Относится ли это и к фрагментам, содержащим атомы переходных металлов?

Конечно, это утверждение справедливо для любого фрагмента в виде квадратной пирамиды с конфигурацией d^7 , получаемого от исходного 18-электронного комплекса. Например, группа $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ также изолобальна с CH_3 . Наличие неспаренного электрона на направленной наружу гибридной орбитали наводит на мысль, что фрагменты типа $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5$ должны быть похожи на CH_3 структурно и химически.

Давайте проследим, что будет происходить при продолжении процесса отщепления лигандов. Отрыв следующего лиганда (атома водорода) от CH_3 ведет, естественно, к образованию CH_2 , а отрыв лиганда от MnL_5 и одновременный сдвиг на один элемент вправо по периодической таблице (для сохранения заряда, как отмечалось выше) приведут к фрагменту FeL_4 с октаэдрической структурой, содержащей две вакансии в *цис*-положении. Из-за своеобразной формы эта структура получила название «козлы» (для пилки дров); далее станет понятно, почему мы не выбрали для нее квадратную геометрию. Очевидно, что такая структура изолобальна с CH_2 или NR_2 . Поскольку атомы железа и осмия (расположенного под железом в периодической системе) изоэлектронны, естественно, что и $\text{Os}(\text{CO})_4$ изолобален с CR_2 . Итак, что же, с точки зрения химии, обусловливает структурное сходство молекул на схемах 8.1 и 8.2? Подобны пространственные характеристики граничных орбиталей и одинаково число электронов на них. Отщепление следующего лиганда в рассматриваемом соединении приводит к пирамidalному фрагменту CoL_3 , который, естественно, изолобален с CH или CR . Таким образом, мы еще раз убеждаемся, что внешнее сходство структур на схемах 8.3 и 8.4 не случайно, а имеет глубокий смысл. Самая простая формулировка изложенных идей такова: если мы поймем, каким образом молекула тетраэдрана образуется посредством спаривания неспаренных электронов на трех гибридных орбиталях каждого фрагмента CH , то станет понятен и принцип построения молекулы $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ с участием орбиталей и электронов фрагментов $\text{Co}(\text{CO})_3$.

А можем ли мы в качестве исходной молекулы, подчиняющейся правилу 18 электронов, выбрать соединение с иной геометрией и другим составом?

Мы действительно начали рассмотрение с октаэдрической молекулы CrL_6 , поскольку она относится к очень важному для нас классу комплексов переходных металлов с 18 электронами, однако мы вполне могли выбрать для иллюстрации подхода и другие соединения. Например, очень интересное вещество цимантрен ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ (или $\text{CpMn}(\text{CO})_3$), содержащее координированную молекулу цикlopентадиенила. В этом случае $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ изолобален с CR_3 , $\text{CpCo}(\text{CO})$ — с CR_2 , а CpNi — с CR . Читатель может сам

попробовать построить последовательность фрагментов, возникающую при отщеплении лигандов от $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Похоже, что изолобальная аналогия заключает в себе массу новых возможностей?

Конечно, например, атом Cr можно заменить изоэлектронными частицами Mo, W, V⁻, Nb⁻, Ta⁻, Mn⁺, Tc⁺, Re⁺ и т. д. Группу CR₃ можно заменить на Ga(CH₃)₃⁻ или N(C₂H₅)₃⁺, а двухэлектронный лиганд CO на фосфины PR₃. Группа CH₂ изолобальна с фрагментами (симметрии C_{2v}) Fe(CO)₄, Ru(PR₃)₄ или Ir(CO)₄⁺, а Sn(CH₃)₃ изолобальна с Mn(CO)₅, Os(PR₃)₅⁺ и Mo(CO)₅⁻, а также CpMn(CO)₂⁻. Используя периодическую систему, читатель может и сам получить подобные соотношения. Разумеется, геометрия фрагментов может меняться по сравнению с их строением в исходных молекулах.

Почему-то Вы не упоминаете соединения с плоско-квадратной геометрией. В чем причина? Возможно, они как-то отличаются от остальных?

Нет, их отличие сводится лишь к тому, что число электронов в стабильных соединениях с такой структурой не равно 18. Например, на рис. 8.1 показана плоско-квадратная структура с 16 электронами, соответствующая соединениям Pt(CN₄)₂²⁻ или FeL₄. Рассуждая по аналогии, легко понять, что Т-образный фрагмент CoL₃ изолобален CR₃, а изогнутый фрагмент NiL₂ изолобален CR₂.

Молекулы всех рассмотренных выше исходных соединений удовлетворяют правилам «замкнутых оболочек» и имеют 18 или 16 электронов. А что можно сказать о молекулах, для которых эти правила не выполняются?

Действительно, необходимо использовать соединения, подчиняющиеся этим правилам, чтобы можно было проводить сравнение с соединениями, подчиняющимися правилу октета. Если вспомнить рассуждения в гл. 7 о правиле эффективного атомного номера, станет ясно, что лиганда в комплексах переходных металлов должны обеспечивать возможно большее значение параметра Δ .

А что можно сказать о химических свойствах таких аналогов?

Следует особо подчеркнуть значительное сходство их химических характеристик. Изолобальные фрагменты не только образуют

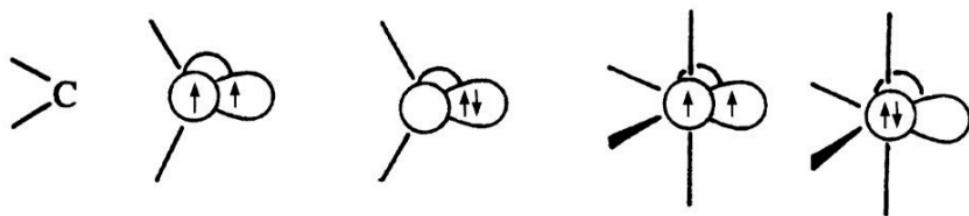


Схема 8.6

структурно подобные соединения, часто и свойства их очень похожи. Например, фрагмент $\text{Mn}(\text{CO})_5$ с одним неспаренным электроном изолобален с CR_3 . Обе частицы очень легко димеризуются и отщепляют атомы Н и Cl от других молекул. Изолобальность $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и CR_3 позволяет заменить одну или две группы CR_3 в этане C_2R_6 на группы $\text{Mn}(\text{CO})_5$; в результате получаются соединения $\text{CR}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, каждое из которых содержит одинарную связь ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{Mn}$ и $\text{Mn}-\text{Mn}$ соответственно). Из рис. 8.2 видно, что диаграммы молекулярных орбиталей всех трех молекул очень похожи. Фотохимическое возбуждение $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ приводит к заселению σ^* -орбитали, фотодиссоциации и образованию двух радикалов $\text{Mn}(\text{CO})_5$, а аналогичное возбуждение этана приводит к появлению двух метильных радикалов. Наличие двух неспаренных электронов в CH_2 и $\text{Fe}(\text{CO})_2$ приводит к синглетному и триплетному электронным состояниям (схема 8.6). Особый интерес представляют разность энергий этих состояний и их геометрия. Валентные углы в двух молекулах метилена совершенно различны. Геометрия синглета $\text{Fe}(\text{CO})_4$ неизвестна, а триплет обладает искаженной октаэдрической структурой с двумя вакансиями в *цис*-положении. Данные по CH_2 относятся к молекулам в газовой фазе, а структуру $\text{Fe}(\text{CO})_4$ изучали в твердотельной матрице. Низшим энергетическим состоянием $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и CH_2 является триплетное, а у CF_2 — синглетное.

А теперь давайте попробуем найти изолобальную аналогию с CR_2 у структур, отличных от 8.1 и 8.2. Напомним, что $\text{Fe}(\text{CO})_4$ изолобален с CR_2 . Таким образом, этилен- $\text{Fe}(\text{CO})_4$, т. е. соединение $(\text{CR}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (схема 8.8), эквивалентно циклопропану, показанному на схеме 8.7 (в изображениях подчеркнут «металлациклогексановый» характер молекулы и октаэдрическая координация атома железа). Другой тип координации этилена (схема 8.12) можно сравнить с иным вариантом изображения циклопропана (схема 8.11). Эти примеры показывают два предельных варианта описания хи-



Схема 8.7

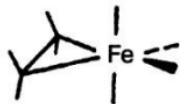


Схема 8.8



Схема 8.9

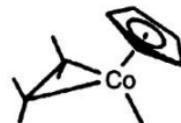


Схема 8.10

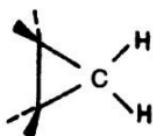


Схема 8.11

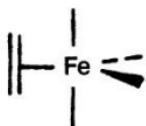


Схема 8.12

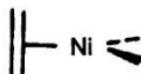


Схема 8.13

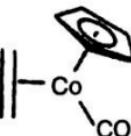


Схема 8.14

мического связывания в таких молекулах. Очень похожие структуры обнаруживаются с другими металлоорганическими фрагментами, изолобальными с $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Например, аналогичные соединения с этиленом найдены для $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$ (схемы 8.9 и 8.13) и $\text{CpCo}(\text{CO})$ (схемы 8.10 и 8.14).

Ваш подход, основанный на локализованной модели, представляется весьма эффективным, но что можно сказать о делокализованной модели?

Хотя на рис. 8.1 мы использовали локализованную модель, делокализованное описание дает некоторые дополнительные сведения. Например, на рис. 8.3 показаны орбитали CH_2 и $\text{Fe}(\text{CO})_4$, а также их взаимодействие с этиленом, приводящее к циклопропану и $(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ соответственно. Отметим, что хотя порядок расположения граничных орбиталей для двух указанных фрагментов различен, конечные состояния весьма похожи друг на друга. Обе модели предсказывают одинаковые ориентации молекулы этилена в $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$ (схемы 8.8 и 8.12).

Еще один ряд изолобальных соединений представлен на схемах 8.15 — 8.17. Отметив изолобальную аналогию между $\text{Os}(\text{CO})_4$, $\text{CpRh}(\text{CO})$ и CH_2 и вспомнив, что олово и углерод располагаются в одной группе периодической системы, можно прийти к выводу, что молекулы на схемах 8.15 и 8.16 изолобальны спиропентану (схема 8.17).

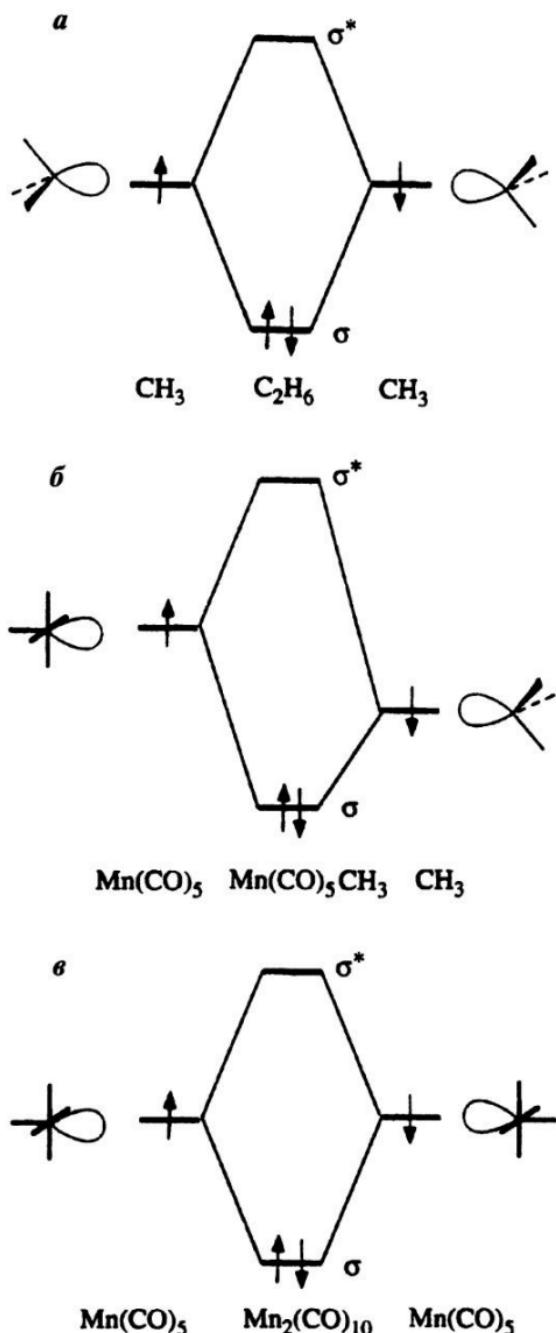


Рис. 8.2. Части диаграмм молекулярных орбиталей для C_2R_6 (а), $\text{CR}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (б) и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (в).

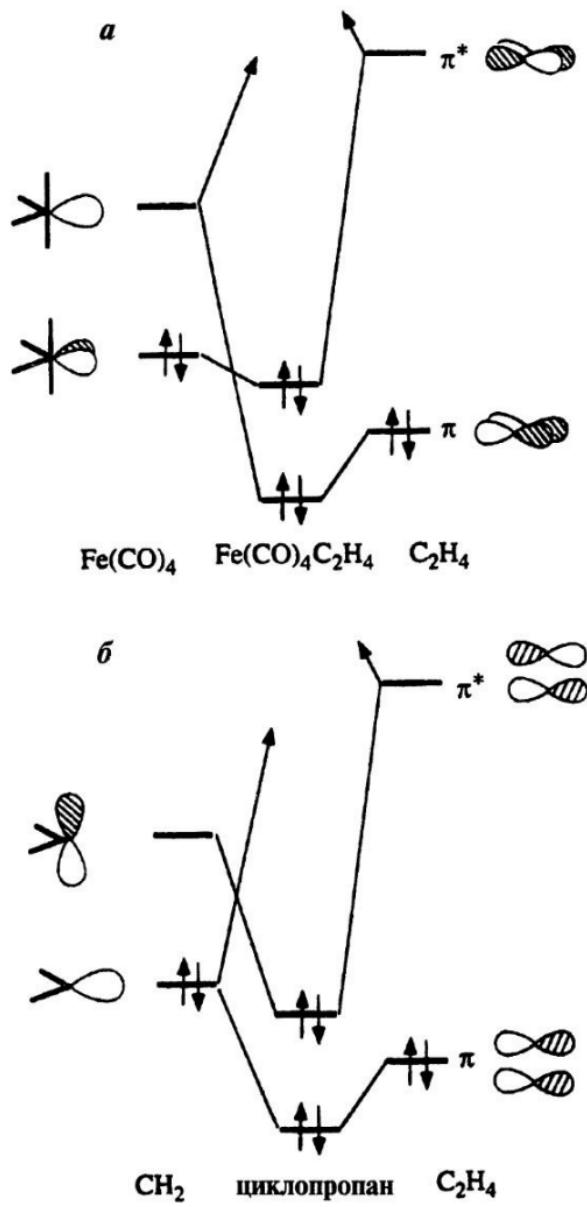


Рис. 8.3. Диаграммы орбитальных взаимодействий для $\text{Fe}(\text{CO})_4$ и этилена (а); CH_2 и этилена (б)

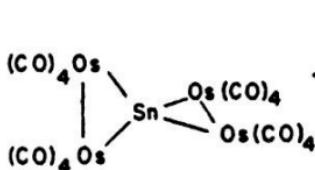


Схема 8.15

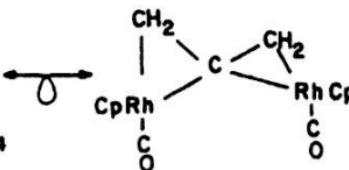


Схема 8.16

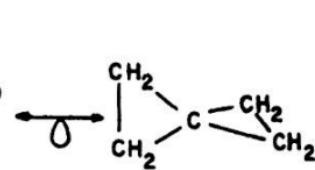


Схема 8.17

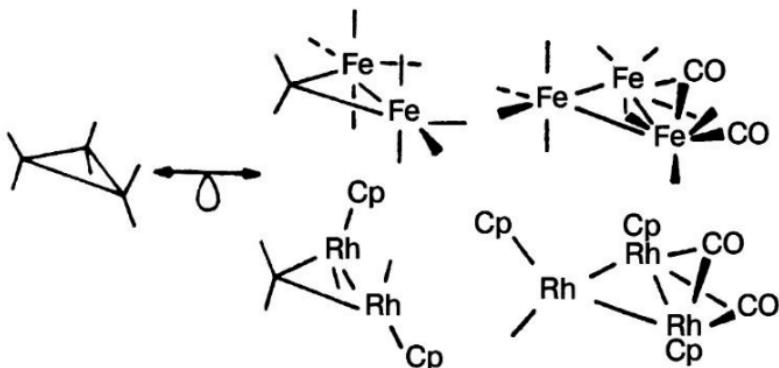


Схема 8.18

Если заменить сначала две (а затем и третью) группы CH_2 в циклопропане, можно получить соединения, показанные на схеме 8.19. Два интересных «циклопропановых» фрагмента, которые содержат группы ML_2 , показаны на схеме 8.19. Все эти соединения известны, однако структура $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ неожиданно оказывается удивительно сложной и заслуживает более подробного рассмотрения. Она содержит две мостиковые карбонильные группы, хотя в изоэлектронных комплексах $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ все карбонильные группы терминальные. Такие мостиковые CO-группы типичны для соединений переходных металлов первого ряда, но неизвестны в аналогичных

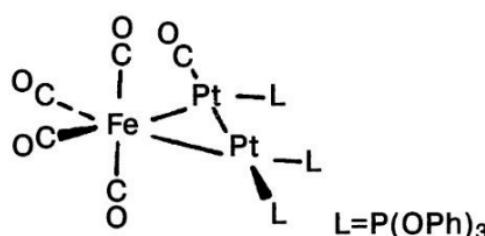
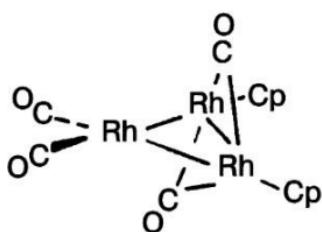


Схема 8.19

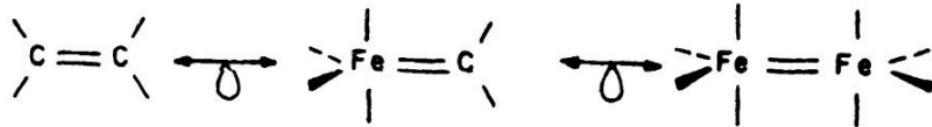


Схема 8.20



Схема 8.21

соединениях более тяжелых элементов. При подсчете электронов ничего не меняется. (Два электрона от каждой группы CO «делятся» между двумя атомами металла.) Способность атомов переходных металлов первого ряда к формированию таких структур объясняют обычно маленьким расстоянием металл — металл (это и позволяет группам CO легко образовывать мостиковые связи между ними), в то время как в соединениях-аналогах с более тяжелыми элементами и большими расстояниями такие связи оказываются невозможными. Объяснение подтверждается и тем, что молекула $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (схема 8.3) содержит мостиковые группы, а ее более тяжелый аналог $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ известен лишь в форме изомера, имеющего только терминальные группы.

Всегда ли излагаемая теория предсказывает существование устойчивых соединений переходных металлов, если известен аналог такого соединения с атомом главной группы?

Нет, в некоторых случаях, несмотря на изолобальную аналогию, существование таких устойчивых соединений сомнительно или невозможно. Например, из двух групп CH_2 образуется стабильная молекула этилена, известен также метод получения изолобального аналога, показанного на схеме 8.20, но молекулу, изображенную на схеме 8.21, удается зафиксировать только в твердофазной матрице при низких температурах, и она легко распадается при повышении температуры. Этот вопрос затрагивает очень старую и очень важную проблему химической связи. Дело в том, что мы можем достаточно легко «сконструировать» много новых термодинамически устойчивых молекул (используя правила и представления типа предложенных выше), но при этом обычно не умеем предсказывать их кинетическую стабильность. Например, многие из рассматриваемых в этой главе молекул могут быть соотнесены с тетраэдром (C_4H_4) и его производными (схема 8.4). С позиции подсчета числа электронов эта молекула вполне может существовать, поскольку каждый атом углерода имеет электронный октет. Однако тетраэдр

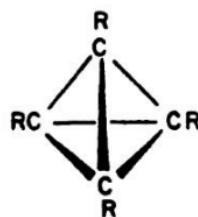


Схема 8.22

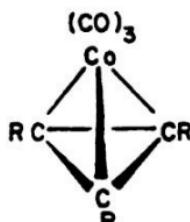


Схема 8.23

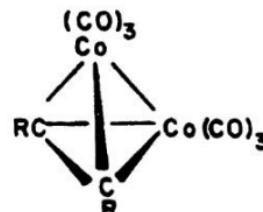


Схема 8.24

до сих пор не получен, хотя синтезированы некоторые производные, например $C_4^{t\text{Bu}_4}$. Полагают, что в самом тетраэдроне атомы водорода имеют высококислотный характер, из-за чего окружение атома углерода становится напряженным и делает молекулу в целом открытой для нуклеофильной атаки. Замена атомов водорода на группы $t\text{Bu}$ «снимает» проблему кислотности и создает защиту ядра C_4 от внешней атаки. Таким образом, кинетически неустойчивая молекула может быть превращена в устойчивое производное.

Рассмотрим далее ситуации, связанные с фрагментом CH , который, как отмечалось выше, изолобален $\text{Co}(\text{CO})_3$. Несмотря на аналогию между тетраэдроном и $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, существует целый ряд соединений (схемы 8.22 – 8.26), в которых группы $\text{Co}(\text{CO})_3$ замещены фрагментами CR . Обычно молекулы со структурой 8.23

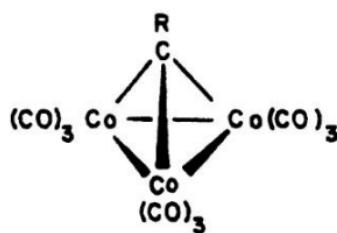


Схема 8.25

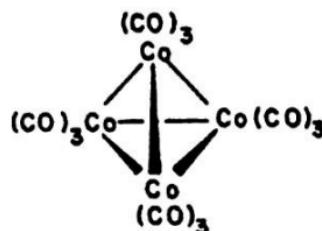


Схема 8.26

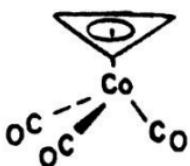


Схема 8.27

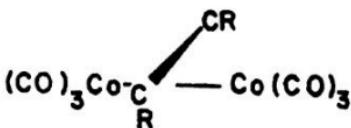


Схема 8.28

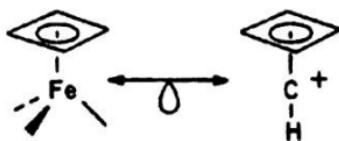


Схема 8.29



Схема 8.30

изображают в форме 8.27 (т. е. в виде циклопропеневого комплекса), а соединение со структурой 8.24 описывают как фрагмент $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ с молекулой ацетилена в качестве мостика (причем, как уже отмечалось, связь С—С перпендикулярна связи Со—Со, как показано на схеме 8.28). Подобно описанной выше молекуле $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, соединение кобальта со структурой 8.26 на самом деле содержит мостиковые группы CO, в то время как в структуре его более тяжелого изоэлектронного аналога $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ все группы CO являются концевыми.

Очень интересный ряд соединений возникает при замещении фрагмента ML_3 в металлоценах $(\eta^n\text{-C}_n\text{H}_n)\text{ML}_3$ каким-либо изолобальным фрагментом. Например, аналогом $(\text{C}_4\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_3$ (схема 8.29) выступает катион C_5H_5^+ . Поскольку фрагменты $\text{Mn}(\text{CO})_3$ и CH_2 изолобальны, молекула цимантрена оказывается изолобальна катиону $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$, как показано на схеме 8.30. Была определена кристаллическая структура производного $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ (схема 8.31); атом олова, естественно, изоэлектронен атому углерода. Интересно, что в такой молекуле вершинная (апикальная) группа CR^{2+} может быть замещена на изоэлектронную группу PMe^+ , образуя стабильное соединение с такой же структурой. Можно также отметить, что структура 8.30 содержит «шестивалентный углерод», а структура 8.29 — «пятивалентный».

Координационные числа углерода в этих соединениях довольно необычны, не так ли?

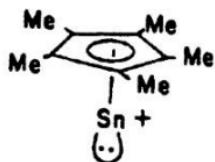


Схема 8.31

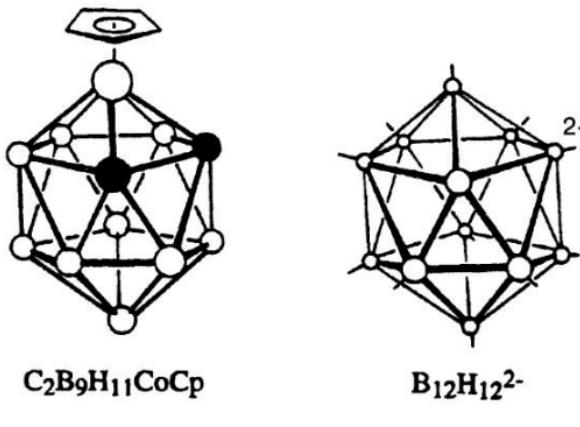


Схема 8.32

Действительно, в карбокатионах координационные числа часто бывают выше четырех, а во многих соединениях бора (соседний элемент в периодической системе) координационное число равно пяти. Очень интересны в этом отношении некоторые неорганические соединения (типа показанных на схеме 8.32), представляющие собой каркасные молекулы или кластеры. Проблема подсчета электронов в таких структурах обсуждается в гл. 11. Легко заметить, что изолобальное замещение групп ВН на СоSr в таких структурах позволяет получить много интересных новых соединений.

Вы говорили об аналогиях, основанных на правилах 8 и 18 электронов. А существует ли «правило дублета»?

По-видимому, вы подразумеваете аналогии с атомом водорода, когда во взаимодействиях участвует лишь одна атомная орбиталь. На схеме 8.33 показаны интересные соответствия между молекулами H_3^+ , $\text{W}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3(\eta^2\text{-H}_2)$ и $\text{CH}_5^+(\text{CH}_3(\text{H}_2))$. Таким образом, ион H^+ изолобален с квадратно-пирамидальными группами ML_3 и CR_3^+ с конфигурацией d^6 . Еще одна полезная аналогия связывает граничные орбитали H^+ и групп MPR_3 (M — элемент 11-й группы).

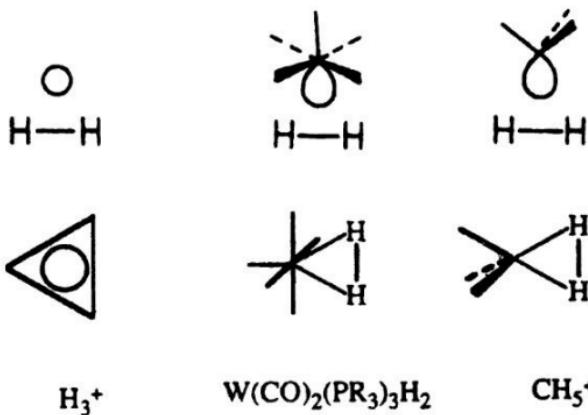


Схема 8.33

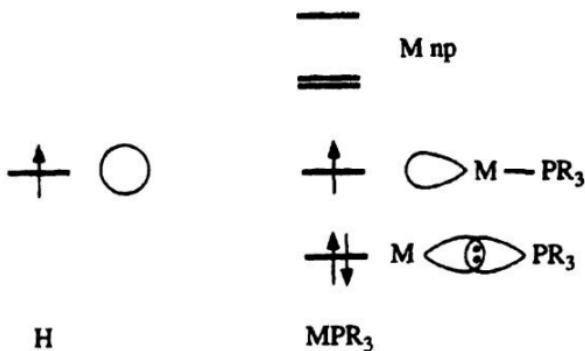


Схема 8.34

Происхождение этого соответствия показано на схеме 8.34. На рис. 8.4 приведены орбитальные диаграммы тетраэдра H_4 (см. гл. 2) и октаэдра H_6 , имеющих стабилизирующие замкнутые оболочки H_4^{2+} и H_6^{4+} (обе частицы не существуют, хотя известна молекула $[\text{Au}(\text{PR}_3)]_4\text{I}_2$, которая содержит ион $[\text{Au}(\text{PR}_3)]_4^{2+}$). Интересно проследить за изменениями, происходящими при внедрении в кластер небольших атомов (O, N, C). Например, на рис. 8.5 показано изменение орбитальной диаграммы для октаэдрической структуры при внедрении небольшого атома главной группы (расширенный вариант диаграммы мы обсудим в гл. 11, рис. 11.2). Из диаграммы видно, что стабилизация такой структуры требует восемьми электронов, что и наблюдается в ионе $[\text{Au}(\text{PR}_3)]_6\text{C}^{2+}$.

Очевидно, что описываемая аналогия связывает соединения с двумя, восемью и восемнадцатью электронами, что и обсуждалось

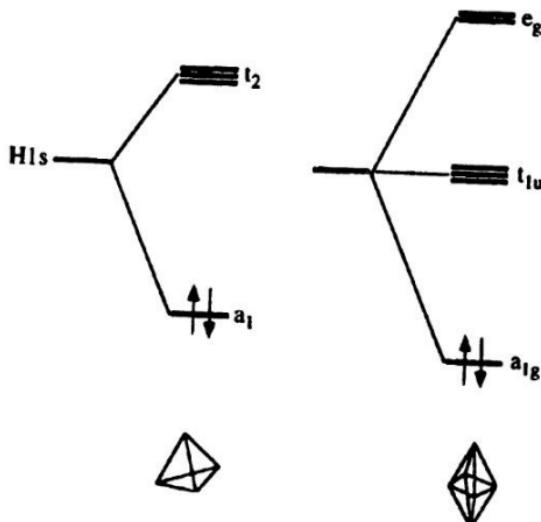


Рис. 8.4. Диаграммы молекулярных орбиталей для тетраэдра H₄ и октаэдра H₆

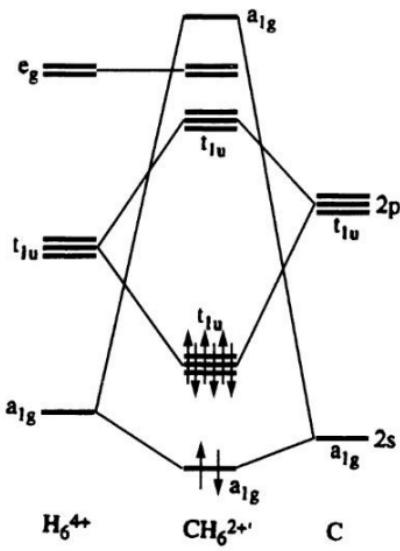


Рис. 8.5. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для октаэдра, содержащего небольшой внедренный атом элемента главной группы

выше. Соединения такого типа с атомами переходных металлов обычно характеризуются высокими значениями параметра Δ (расщепление e_g/t_{2g} для октаэдрических комплексов) и всегда содержат металлоорганические лиганды. Так, в химии золота (поскольку в его атоме d -орбитали «погружены» в атомный остов) важную роль играют не только рассматриваемые нами s -орбитали, но и разное число p -орбиталей металла. В результате химические свойства очень многих реальных систем MPr_3 могут сильно отличаться от тех, которые предсказывает предложенный выше теоретический подход.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoffmann R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **21**, 711 (1982).
2. Ellis J. E., *J. Chem. Educ.*, **53**, 2 (1976).
3. Wade K., *Chem. Commun.*, 792 (1971); *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 559, 563 (1972); *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976).
4. Mingos D. M. P., *Nature (Phys. Sci.)*, **236**, 99 (1972); *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 31 (1986); *Accts. Chem. Res.*, **17**, 311 (1984).
5. Albright T. A., Burdett J. K. and Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sjns (1985).
6. Mingos D. M. P., *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 31 (1986).

ЧТО ТАКОЕ МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ?

Классификация молекул и твердых тел по типу образующих их связей (ионная, ковалентная, ван-дер-ваальсова и металлическая) очень удобна и успешно используется уже в течение десятилетий, позволяя достаточно просто и точно представлять и описывать свойства соответствующих соединений. Однако постепенно становится все яснее, что одна из используемых категорий (а именно, металлическая связь) «не вписывается» в общую картину и значительно отличается от остальных. Это было наглядно доказано, например, некоторыми результатами Дэвида Петтифора (рис. 9.1) [1], который предложил метод расчета энергий кристаллических структур на основе простого обобщения модели Хюккеля с орбитальными связями. На рис. 9.1 представлены разности относительных энергий различных кристаллических структур (ГЦК, ГПУ, ОЦК) как функции от числа электронов; причем результаты расчетов представляются достаточно точными и хорошо согласуются с другими экспериментальными данными. Значительные отклонения наблюдаются лишь в двух случаях: для железа (магнитное или высокоспиновое состояние) и марганца (хотя менее стабильный аллотроп γ -марганец имеет при комнатной температуре ГЦК-структуру, а δ -марганец — объемно-центрированную кубическую структуру). Таким образом, в рассматриваемых системах мы можем обойтись без какой-либо специальной модели и просто рассматривать «металлическую» связь в качестве более сложного варианта орбитальных моделей, использовавшихся выше для описания «ковалентных» молекул.

Вы правы и, возможно, в будущем химики откажутся от термина «металлическая связь», однако следует все же вспомнить историю его происхождения. Представление о металлической связи возникло в рамках физической модели свободных электронов [2], в соответствие с которой движение электронов в твердых телах напоминает

движение свободных частиц газа и ограничивается лишь потенциалом ядер, расположенных в узлах решетки. Кристаллические системы, с которыми работали химики в те далекие времена, почти всегда имели очень большие координационные числа (например, 12 в плотнейших упаковках), поэтому исследователи, отчаявшись описать межатомные взаимодействия двухцентровыми двухэлектронными связями, были счастливы, когда физики предложили новый необычный тип химического взаимодействия, позволяющий описать структуры такого вида. Однако Лайнус Полинг признавал [3], что описание электронной структуры металлов весьма напоминает описание соединений, в которых число электронных пар недостаточно для построения системы традиционных связей. При таком подходе металлы представляются целым набором резонансных структур валентных связей (подобно бензолу на схеме 12.3). Модель резонансных валентных связей оказалась исключительно плодотворной и очень широко применялась в химии долгие годы, в результате

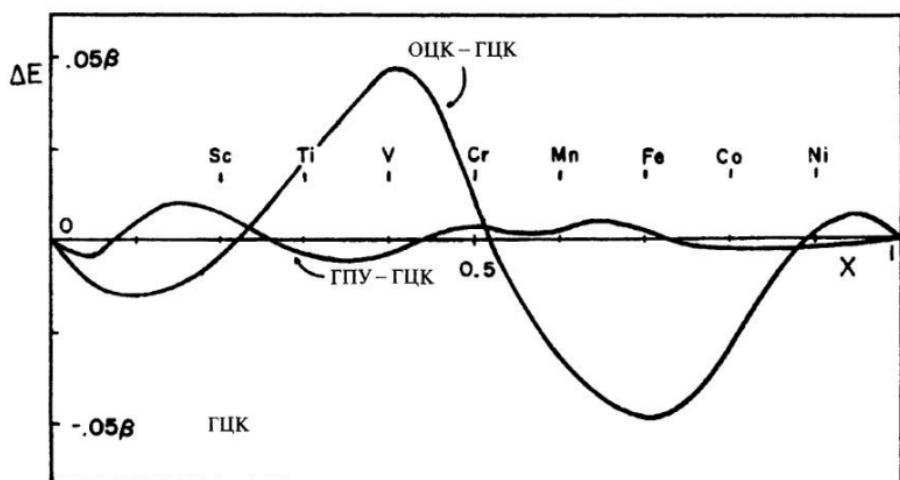


Рис. 9.1. Разности энергий для ГПУ-, ГЦК- и ОЦК-структур переходных элементов, подсчитанные в соответствии с моделью «сильной» связи для d -орбиталей. Электронная структура переходных металлов описывается перекрыванием d - и s -зон металла (для упрощения считается, что все такие металлы имеют по одному s -электрону), поэтому при сравнении расчетных и экспериментальных результатов необходимо учитывать, что в этой простой модели каждый атом металла имеет на один d -электрон меньше «положенного» в соответствии с позицией в периодической системе (на рисунке это обстоятельство учтено при размещении символов элементов)

чего с самого начала развития теории металлических связей многие ученые стали считать их просто несколько усложненным вариантом обычных химических. Представленные на рис. 9.1 данные Петтифира подчеркивают не только это, но и ценность орбитального подхода в целом для описания таких систем.

Конечно, исторически все сложилось именно так, хотя со времен Полинга ситуация значительно осложнилась, так как было получено множество новых данных, относящихся к металлам или металлоподобным структурам, причем некоторые из них зачастую представляют собой весьма необычные материалы. Например, многие твердые тела рассматриваются как молекулярные металлы, образуемые силами Ван-дер-Ваальса. В качестве одного из новейших примеров можно привести легированные (допированные) фуллерены, которые могут быть не только металлами, но и сверхпроводниками при достаточно низких температурах. Некоторые новые металлические материалы могут быть получены легированием таких твердых соединений, которые традиционно считались «ионными», типа $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. В данном случае свойства сверхпроводника (при низких температурах) или обычного металла проявляются при $x > 0,05$.

Таким образом, к металлическим связям стали относить всё новые виды взаимодействий и они стали «разнообразными». Выше уже говорилось, что традиционно все возможные типы химических связей принято относить лишь к четырем типам взаимодействий: ионные, ковалентные, ван-дер-ваальсовы и металлические (мы не включаем в классификацию водородные связи, хотя они играют исключительно важную роль во многих разделах химии). При этом три первых типа взаимодействий в одинаковой степени относятся к молекулам и к твердым телам, а металлические — лишь к твердым телам. При любом достаточно точном квантовомеханическом расчете необходимо учитывать все типы взаимодействий, и только при приближенных и упрощенных подходах можно ограничиться лишь членами, относящимися к конкретным моделям или типам связей. Например, при расчете энергии когезии в ионных кристаллах часто используется межатомный потенциал в виде $-e^2/r + A/r^n$ (в котором электростатическое притяжение уравновешивается членом, описывающим взаимное отталкивание), а для моделей с ван-дер-ваальсовым взаимодействием — очень простой потенциал Леннард-Джонса $-B/r^6 + C/r^{12}$ (физики часто называют его просто «потен-

циалом 6–12»). Аналогично, для оценки прочности ковалентных связей необходимо оценить величину интегралов вида $\langle \phi_1 | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \phi_2 \rangle$. В то же время нельзя указать какие-то особые электронные параметры, позволяющие оценить прочность «металлической связи». Это еще раз подчеркивает ее отличие от трех остальных типов взаимодействий.

А что говорят о «металлических» веществах физики?

С физической точки зрения, важнейшей характеристикой таких веществ выступает, естественно, их так называемая металлическая проводимость, обусловленная наличием свободных электронных уровней непосредственно над уровнем Ферми (в рассматриваемом случае над высшим заполненным уровнем в твердых телах). Это означает, что зона проводимости заполнена только частично, что и позволяет появляющимся в системе электронам свободно передвигаться. (Формирование энергетических зон обсуждается в гл. 10.) Система с заполненной зоной не будет проводником. Варианты заполнения зоны, показанные на рис. 9.2, помогают понять механизм электропроводности. Например, алмаз с заполненной s/p -зоной (эта структура уже обсуждалась подробно в связи с диаграммой на рис. 3.5) и с широкой запрещенной зоной между заполненной и незаполненной зонами является изолятором, а хром с заполненной лишь частично s/d -зоной — металлом. Частичное заполнение зоны — важный фактор не только с физической, но и с химической точки зрения.

Важнейшее значение в понимании и описании таких систем играет рассмотренная в конце гл. 3 концепция локализованных и делокализованных связей. Модель делокализованных электронов очень часто используется при описании металлов, поскольку такие электроны легко переходят от одного атома к другому и обеспечивают высокую электропроводность. Соответственно изоляторы удобно описывать в рамках моделей с локализованными электронами, не способными свободно перемещаться в объеме вещества. Такой подход представляется совершенно естественным, но нельзя забывать, что для оценки «коллективных» свойств и характеристик многих молекул, даже распространенных (типа метана и BeH_2), обе модели могут применяться с одинаковой эффективностью. Исходя из тех же соображений, обе модели можно использовать для описания электронных структур и многих твердых веществ, в частности твердофазных октетов, в число которых входят алмаз, большинство

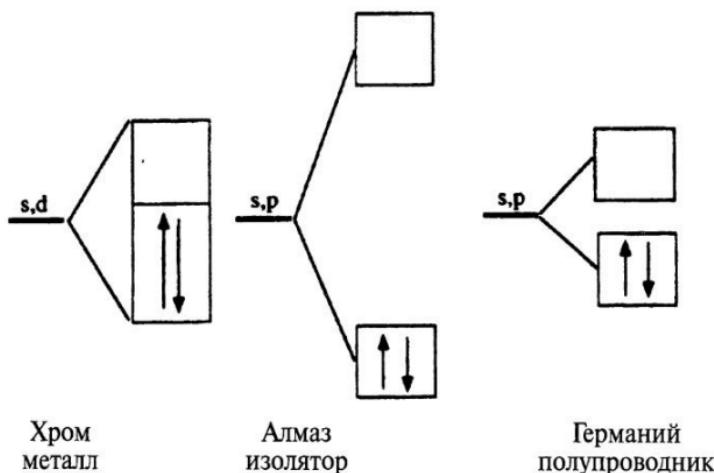


Рис. 9.2. Некоторые металлы и изоляторы

силикатов и многие из соединений, относящихся к фазам Цинтля,¹⁾ в которых число электронных пар на связывающих орбиталах совпадает с числом «связей». Такой подход в сущности лишь ненамного сложнее использованного выше при рассмотрении схемы 3.2, однако нельзя забывать, что π -система бензола (схема 3.5) может быть описана только «делокализованной» моделью, поскольку число электронных пар в ней меньше числа связей (в этом случае связь определяется как двухцентровое двухэлектронное взаимодействие в местах контакта пар атомов). Иначе говоря, модель локализованных электронов может использоваться для описания лишь некоторых молекул или твердых тел (предполагается, что описание основано на представлении о двухцентровых двухэлектронных связях), в то время как «делокализованное» описание годится для всех систем.

Поскольку скандий образует плотнейшую упаковку (с 12 ближайшими соседними атомами) и имеет всего три валентных

¹⁾ К фазам Цинтля относятся твердые вещества, содержащие электроположительные атомы помимо элементов главных групп из правой части периодической системы элементов. Такие атомы являются эффективными донорами электронов и легко передают их атомам главной группы, образуя в целом системы, характерные для атомов главной группы, но с избытком электронов. Так, например, соединение KGe (более точно его следует записывать как K_4Ge_4) содержит тетраэдры Ge_4^{4-} , изоструктурные и изоэлектронные с P_4 . Аналогично, фаза Цинтля $CaIn_2$ содержит решетку из атомов индия со структурой гексагонального алмаза (такую структуру и следует ожидать для элементов 14-й группы), а атомы кальция располагаются в пустотах этой структуры.

электрона, его структуру, конечно, можно описать лишь в рамках делокализованной модели.

В настоящее время для твердых тел все указанные результаты могут быть получены при использовании так называемой порождающей функции Ванье [4], имеющей для локализованных состояний вид

$$W \propto \sum_k \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi(k). \quad (9.1)$$

Мы не будем обсуждать связанный с этим подходом математический аппарат, поскольку он описан во многих учебниках [4], а только напомним, что функция W представляет собой усредненную сумму (по индексу k) некоторого набора функций $\psi(k)$, подобную суммам для молекулярных орбиталей в самых простых системах рассматриваемого типа, например для молекулы BeH₂ (рис. 3.3,б) или метана (схема 3.2). Как будет показано в гл. 10, в простейшем варианте индекс k относится ко всем орбиталям некоторой энергетической зоны, т. е. суммирование по k означает сумму по всем уровням данной зоны. Иными словами, для генерирования или описания набора локализованных орбиталей данной зоны необходимо, прежде всего, чтобы она была заполнена полностью, после чего суммирование в уравнении (9.1) будет относиться ко всем значениям k . Если зона заполнена электронами лишь частично, то для описания применима лишь делокализованная модель, в итоге получается структура металла.

Эти рассуждения приводят нас к еще одной точке зрения на природу «металлической связи» и позволяют определить ее как делокализованное описание электронной структуры без использования функций Ванье. Поскольку построение такого набора функций требует полного заполнения энергетической зоны электронами, определение металлов можно связать с существованием частично заполненной зоны. Все это еще раз доказывает, что в природе нет химических взаимодействий, которые можно было бы назвать специфическими «металлическими связями», а для описания металлов можно использовать все типы орбитальных взаимодействий, введенных ранее для молекул и твердых тел, что и демонстрируют данные рис. 9.1. За последние годы в исследовании металлов значительный прогресс был достигнут благодаря использованию так называемой модели «сильной» связи. Современная теория, как может убедиться читатель на основе материала следующей главы, представляет собой последовательное развитие идей ЛКАО, а в гл. 10 доказывается,

что химики могут, строго говоря, просто перестать пользоваться термином «металлическая связь».

ЛИТЕРАТУРА

1. Pettifor D. G., *Calphad*, **1**, 305 (1977).
2. Этот вопрос обсуждается во многих учебниках по физике; см., например, Ashcroft N. W. and Mermin N. D., *Solid State Phys.*, Saunders (1976).
3. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, third edition, Cornell University Press (1960).
4. См. Burdett J. K., *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press (1995).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Alonso J. A. and March N. H., *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press (1989).
- Bube R. H., *Electrons in Solids*, Academic Press (1992).
- Burns G., *Solid State Phys.*, Academic Press (1985).
- Callaway J., *Energy Band Theory*, Academic Press (1964).
- Hatfield W. E. (editor), *Molecular Metals*, Plenum (1979).
- Pettifor D. G., *Bonding and Structure of Molecules and Solids*, Oxford University Press (1995).
- Sutton A. P., *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press (1993).

ГЛАВА 10

СОВПАДАЮТ ЛИ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ?

Давайте выпишем еще раз полученное в гл. 2 общее решение (2.20) для $p\pi$ -орбиталей в углеводородных цепочках

$$E(j) = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/N + 1) \quad (10.1)$$

и попробуем проанализировать его для случая бесконечного удлинения цепи. Мы получим набор из бесконечного числа орбиталей (с энергиями, соответствующими всем комбинациям $\alpha \pm 2\beta$, как показано на рис. 10.1), который можно считать энергетической зоной с шириной $W = |4\beta|$. Взаимодействие орбиталей и их вид при этом полностью соответствуют картине, представленной для углеводородных молекул на рис. 2.1. Самая нижняя орбиталь зоны связывающая (совпадает по фазе на соседних атомах), самая верхняя — разрыхляющая (в противофазе). В таком представлении действительно не существует принципиальной разницы между описанием небольших и бесконечно больших молекул, т. е. твердых тел.

Действительно, теория Хюккеля в молекулярной химии превращается в модель «сильной» связи, если исходные идеи ЛКАО используются для описания твердых тел. Предложенное объяснение вполне корректно, но наиболее эффективный метод единого описания орбиталей в молекулах и твердых телах [1, 2] состоит в обобщении результатов метода Хюккеля для небольших циклических полиенов на аналогичные структуры бесконечного размера. Можно начать рассмотрение с простой и наглядной модели твердого тела, представленной на схеме 10.1, где длинная цепочка атомов замкнута в кольцо, чтобы «молекула» (подобно твердому телу) не имела «концевых атомов». Энергетические уровни такого циклического полиена определяются уравнением

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos(2j\pi/N) \quad (10.2)$$

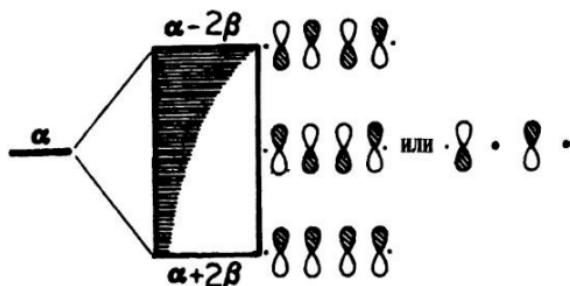


Рис. 10.1. Обобщение расчета по методу Хюккеля $p\pi$ -орбиталей конечной углеводородной цепи на случай бесконечной длины цепи

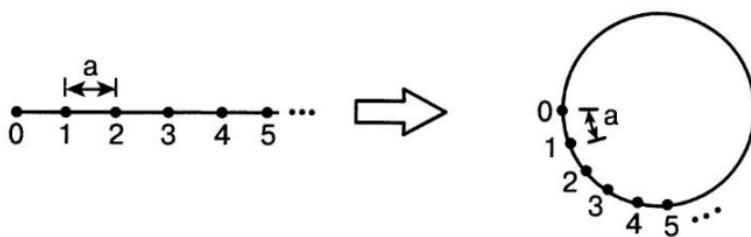


Схема 10.1

(оно также используется ниже, в начале гл. 13), в соответствии с которым система имеет N энергетических уровней, обозначаемых квантовым числом j , принимающим целочисленные значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$.

Уравнение (10.2) годится для изучения малых систем, однако при больших значениях N его удобнее переписать в виде

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos ka, \quad (10.3)$$

вводя новый параметр $k = 2j\pi/Na$ (называемый волновым вектором), который изменяется непрерывным образом в диапазоне $-\pi/a < k \leq \pi/a$ (параметр a равен длине «элементарной ячейки» структуры на схеме 10.1). На рис. 10.2 показан очень интересный способ описания [3] перехода от конечной молекулярной цепи к бесконечной. Для кристаллического состояния область энергий в диапазоне $-\pi/a < k < \pi/a$ обычно называют первой зоной Бриллюэна. Точка $k = 0$ — ее центр, точки $k = \pm\pi/a$ — границы; изменения энергии в зависимости от параметра k называются дисперсией зоны. Легко заметить, что кривая на рис. 10.2,в предстает собой «сглаженную» кривую на рис. 10.2,б. Сущность метода заключается

в замене дискретного набора молекулярных уровней соответствующим распределением при предельном переходе $N \rightarrow \infty$.

Подход действительно выглядит математически элегантным, но какой физический смысл приобретает теперь параметр k ?

Чтобы придать новый смысл индексу k , мы должны вернуться к исходной модели орбиталей в циклической молекуле. Структуру энергетических уровней таких систем (например, бензола или циклобутадиена) можно легко выразить в терминах теории групп. В общем случае точечной группы G , содержащей операции g ($g \in G$), симметризованная линейная комбинация атомных орбиталей может быть получена для k -ого неприводимого представления при помощи проекционного оператора

$$\psi_k = \sum_{g \in G} \chi_k(g) g\phi_1, \quad (10.4)$$

где ϕ_1 входит в базис орбиталей, а $\chi_k(g)$ — характер k -ого неприводимого представления g -ой операции. Для описания уровней энергии

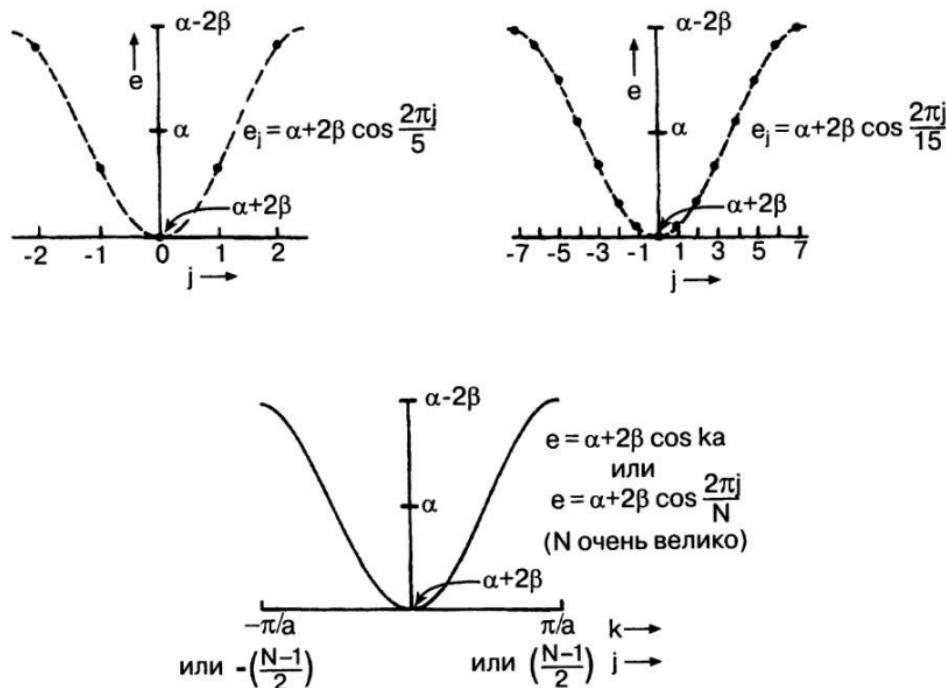


Рис. 10.2. Формальный переход от описания конечных циклических молекул к бесконечным

в циклических молекулах можно пользоваться точечными группами C_n даже в тех случаях, когда их реальная симметрия выше. Точечные группы C_n обладают особым свойством, проявляющимся в таблицах их характеров. Как и для всех групп, существует лишь одно полносимметричное и невырожденное представление, и для нечетных n все остальные неприводимые представления образуют пары (таблица характеров группы C_5 приведена в табл. 10.1). Для циклических молекул типа $(\text{CH})_n$ особенно важно, что все они имеют n молекулярных π -орбиталей, которые соответствуют неприводимым представлениям циклической группы C_n (порядка n). Поэтому индекс j на рис. 10.2 можно дополнительно связать с точечной группой молекулы.

Волновые функции таких циклических молекул могут быть получены при использовании уравнения (10.4) с учетом характеров рассматриваемых групп C_n , что дает уравнение

$$\begin{aligned}\psi_j &= n^{-1/2} \sum_{p=1}^n e^{2\pi ij(p-1)/n} C^{p-1} \phi_1 \\ &= n^{-1/2} \sum_{p=1}^n e^{2\pi ij(p-1)/n} \phi_p.\end{aligned}\quad (10.5)$$

Оно может показаться сложным, однако легко заметить, что показатели экспонент в сумме представляют собой просто характеры $\chi_j(C_n^{p-1})$ циклических групп n -го порядка (табл. 10.1), а множитель $n^{-1/2}$ представляет собой нормировочный коэффициент Хюккеля. Для доказательства следует сначала (в соответствии с предложенной выше идеей) осуществить предельный переход, т. е. произвести в уравнении (10.5) подстановку $k = 2j\pi/na$, что дает

$$\psi(k) = n^{-1/2} \sum_{p=1}^n e^{ik(p-1)a} \phi_p. \quad (10.6)$$

Рассмотрим далее действие трансляционной группы T (группы параллельного переноса) для твердого тела. Это бесконечная группа, включающая все трансляции t ($t \in T$). В случае твердого тела можно, как и ранее, применить проекционный оператор и получить

$$\psi(k) = n^{-1/2} \sum_{t \in T} \chi_k(t) t \phi_1. \quad (10.7)$$

Если обозначить через R_t расстояние вдоль цепи, на которое операция трансляции t смешает ϕ_1 , а через ϕ_t — орбиталь, трансляционно

Таблица 10.1
Таблица характеров группы C_5

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	
A	1	1	1	1	1	z, R_z
E_1	$\begin{cases} 1 \\ \varepsilon \\ 1 \\ \varepsilon^* \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon^{*2} \\ \varepsilon \\ \varepsilon^2 \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{*2} \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon \\ \varepsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon^{*2} \\ \varepsilon^2 \\ \varepsilon \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon^* \\ \varepsilon \\ \varepsilon^{*2} \\ \varepsilon^2 \end{cases}$	$(x, y)(R_x, R_y)$
E_2	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon^2 \\ \varepsilon^{*2} \\ \varepsilon \\ \varepsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon^* \\ \varepsilon \\ \varepsilon \\ \varepsilon \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{cases}$	$\begin{cases} \varepsilon \\ \varepsilon^2 \\ \varepsilon^2 \\ \varepsilon \end{cases}$	

$$\varepsilon = 2\pi i/5.$$

эквивалентную орбитали ϕ_1 (но смещенную на R_t), то $t\phi_1 = \phi_t$ и

$$\psi(k) = n^{-1/2} \sum_{t \in T} \chi_k(t) \phi_t. \quad (10.8)$$

Для рассматриваемой задачи очень важно, что характеры трансляционной группы имеют такую же простую экспоненциальную форму, что и характеры рассмотренных выше циклических групп (это вытекает из того, что бесконечная трансляционная группа изоморфна бесконечной циклической группе порядка n), из чего следует уравнение

$$\psi(k) = n^{-1/2} \sum_{t \in T} e^{ikR_t} \phi_t, \quad (10.9)$$

эквивалентное исходному уравнению (10.6) после тривиальной замены обозначений.

Идентичность уравнений (10.6) и (10.9) очевидна при использовании соотношения $R_t = (p - 1)a$. Таким образом, индекс k теперь означает не только квантовое число (подобно индексу j для циклических молекул), но и некое обозначение симметрии, как и в молекулах. Интересно, что на рис. 10.1 он равен числу узлов молекулярных орбиталей.

Действительно, при таком подходе возникает очень интересная связь между свойствами симметрии молекул и твердых тел. Вы правильно подметили связь k с числом узлов орбиталей в энергетической зоне. Рис. 10.1 показывает, что с ростом энергии возрастает число узлов. Связывающие орбитали располагаются внизу зоны, а разрыхляющие — вверху.

Какой вид имеют при этом волновые функции?



Схема 10.2

Явный вид волновых функций определяется уравнением (10.9) и совпадает с тем, что можно получить простой экстраполяцией поведения молекул. Прежде всего отметим, что из-за члена e^{ikR} волновые функции соседних ячеек при $k = 0$ (что соответствует дну зоны) совпадают по фазе (т. е. так называемый фазовый множитель равен +1), а при $k = \pi/a$ (верхняя часть зоны) находятся в противофазе (фазовый множитель равен -1). Этот результат (схема 10.2) точно соответствует волновым функциям, которые можно предсказать на основе экстраполяции характеристик молекулярных систем.

А можно ли определить связывающие и разрыхляющие орбитали на основе экспериментальных данных?

Существует весьма изящный экспериментальный подход, позволяющий оценить разрыхляющую природу орбиталей верхней части зоны. Метод основан на структурных изменениях, возникающих при легировании (допировании) материалов типа $K_2Pt(CN)_4$. Выше уже отмечалось, что нам «повезло» с бесконечными полиенами, поскольку при их описании можно использовать по одной орбитали на каждый центр. Аналогично этому в $K_2Pt(CN)_4$ энергетическая зона создается взаимодействием z^2 -орбиталей плоскоквадратных фрагментов (схема 10.3). Последовательная укладка таких фрагментов [2] друг на друга (как показано на схеме 10.4) формирует цепочку с заполненными z^2 -орбиталями, что и следует ожидать для низкоспиновой конфигурации d^8 ($Pt(II)$). При этом зона имеет ширину 4β (точно совпадающую с шириной зоны для поликацетилена), однако параметр β в таких системах связан с интегралом взаимодействия соседних z^2 -орбиталей атомов металла, а не с взаимодействием соседних π -орбиталей. При заполненной зоне (схема 10.5, а) соединение $K_2[Pt(CN)_4]$ представляет собой изолятор (удельная электропроводность $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в котором расстояние $Pt-Pt$ между звеньями цепочки составляет $3,48 \text{ \AA}$. Однако соль можно закристаллизовать вместе с бромом, что приводит

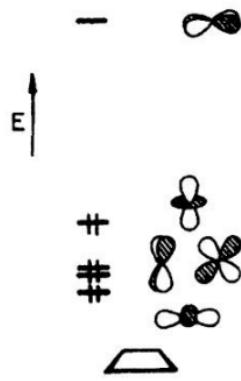


Схема 10.3

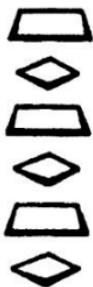


Схема 10.4

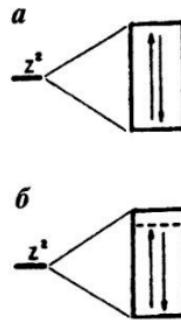


Схема 10.5

к окислению цепи и образованию нестехиометрического соединения $K_2Pt(CN)_4Br_{\delta} \cdot 3H_2O$. Формулу рассматриваемой системы теперь следует записать как $Pt(CN)_4^{\delta-2}$. Таким образом, электронная плотность z^2 -зоны уменьшается (схема 10.5, б). В отличие от исходного, этот материал является металлом, и, поскольку удалены электроны из верхней части зоны (т. е. с разрыхляющими уровнями), расстояние $Pt - Pt$ в цепи значительно сокращается ($2,88 \text{ \AA}$ для $\delta = 0,3$).

Справедливы ли все эти рассуждения в случае «реальных» твердых тел, в которых число орбиталей на центр больше единицы и которые могут быть образованы атомами разных типов, расположеными в трех измерениях?

На этот вопрос можно ответить утвердительно, хотя общая картина в различных кристаллах, разумеется, выглядит очень сложной. Напомню, что выше мы рассматривали строение молекул на основе решений уравнения (2.13). Для твердых тел мы должны искать решения не простого векового уравнения $|H - SE| = 0$, а значительно более сложного уравнения $|H(\mathbf{k}) - S(\mathbf{k})E| = 0$ с векторной переменной (далее мы будем пользоваться представлением о векторе \mathbf{k} , поскольку это необходимо для адекватного описания параметра k в трехмерном пространстве). Векторный характер величины k и возможности предлагаемого подхода в целом можно продемонстрировать на примере специально подобранной модельной системы с двухатомными ячейками (схема 10.6), обладающей многими характеристиками реальных твердых тел. Ячейка имеет лишь две

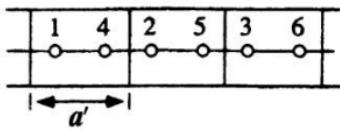


Схема 10.6

орбитали, поэтому подобна двухатомной молекуле. Имеется две зоны, энергия которых определяется корнями векового уравнения. Для нахождения решения можно воспользоваться уравнением (10.9) и выписать волновые функции, соответствующие орбиталям левой и правой частей ячейки, в виде

$$\begin{aligned}\psi_1(k) &= n^{-1/2}(\dots \phi_1 e^{-ika'} + \phi_2 + \phi_3 e^{ika'} \dots), \\ \psi_2(k) &= n^{-1/2}(\dots \phi_4 e^{-ika'/2} + \phi_5 e^{-ika'/2} + \phi_6 e^{3ika'/2}).\end{aligned}\quad (10.10)$$

Для получения конкретной формы векового (2×2) -определителя необходимо оценить величины H_{ij} . Для рассматриваемой модельной системы диагональные элементы H_{ii} не зависят от \mathbf{k} , поскольку в ней отсутствуют взаимодействия (в приближении Хюккеля) между ϕ_1 -орбиталью одной ячейки и орбиталями ϕ_2 или ϕ_3 соседних ячеек. Таким образом,

$$H_{11} = \langle \psi_1(k) | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \psi_1(k) \rangle = n^{-1/2} n^{-1/2} (n\alpha) = \alpha \quad (10.11)$$

и

$$H_{22} = \langle \psi_2(k) | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \psi_2(k) \rangle = n^{-1/2} n^{-1/2} (n\alpha) = \alpha. \quad (10.12)$$

Недиагональный элемент H_{12} в рамках приближения Хюккеля зависит от параметров β и \mathbf{k} (поскольку в нем учитываются, например, взаимодействия орбитали ϕ_2 с ϕ_4 и ϕ_5), однако и его можно легко вычислить, что дает

$$\begin{aligned}H_{12} &= \langle \psi_1(k) | \mathcal{H}^{\text{eff}} | \psi_2(k) \rangle = n^{-1/2} n^{-1/2} n (e^{ika'/2} + e^{-ika'/2}) \beta \\ &= 2\beta \cos ka'/2\end{aligned}\quad (10.13)$$

Таким образом, вековой определитель приобретает вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & 2\beta \cos ka'/2 \\ 2\beta \cos ka'/2 & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (10.14)$$

а его решениями являются величины $E = \alpha \pm 2\beta \cos ka'/2$, как показано на рис. 10.3. Каждому значению \mathbf{k} соответствует две орбитали.

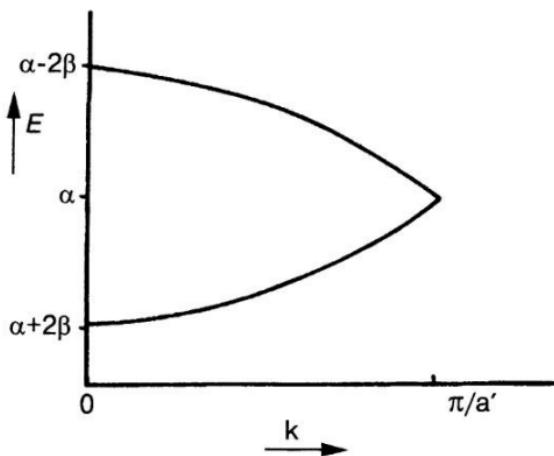


Рис. 10.3. Диаграмма $E(\mathbf{k})$ для двухорбитальной ячейки

Интересно, что диаграмма $E(\mathbf{k})$ для двухорбитальной ячейки может почти точно переходить в диаграмму для одноорбитальной после некоторых преобразований. Для трансформации кривых необходимо перегнуть правую часть диаграммы рис. 10.2,*в* по вертикали при значении $k = \pi/2a'$ и сложить, как показано на рис. 10.4 [2, 3]. При рассмотрении «реальных» систем мы должны, естественно, рассматривать определители более высоких порядков (из-за увеличения числа орбиталей), а также учитывать неравные нулю интегралы перекрывания и диагональные члены, связанные с некоторыми из этих дальнодействующих взаимодействий. Это значительно усложняет задачу, поэтому для большинства интересных реальных систем решения обычно находят численными методами.

Давайте попробуем рассчитать структуру сложной кристаллической системы с ячейками, содержащими много атомов и орбиталей разных типов. Интересно, каким образом можно представить результаты такого расчета? Кроме того, нельзя забывать, что при расчетах для всего набора значений \mathbf{k} число рассматриваемых орбиталей будет бесконечно возрастать.

Вы правы, но мы вовсе не должны учитывать буквально все возможные значения энергии. Для реальных расчетов вполне можно ограничиться некоторым конечным набором значений, представляющим собой, как говорят математики, репрезентативное или представительное множество точек \mathbf{k} [1, 2]. Например, для предложенной

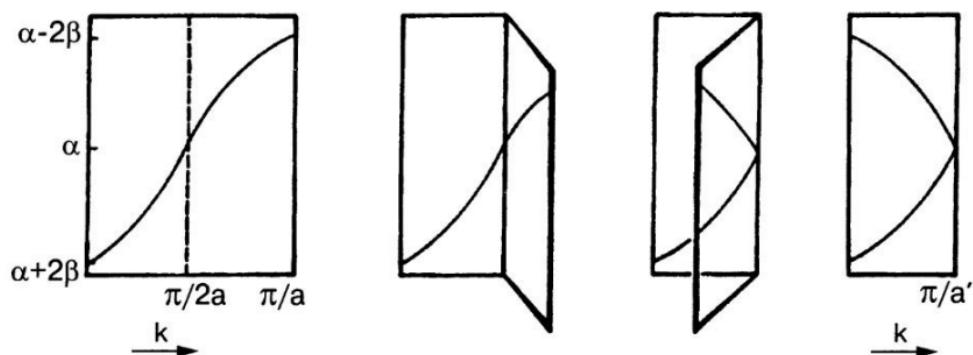


Рис. 10.4. Геометрическая схема, показывающая, что орбитали двухорбитальной и одноорбитальной ячеек совпадают при перегибе и складывании диаграммы по вертикали при значении $k = \pi/2a$

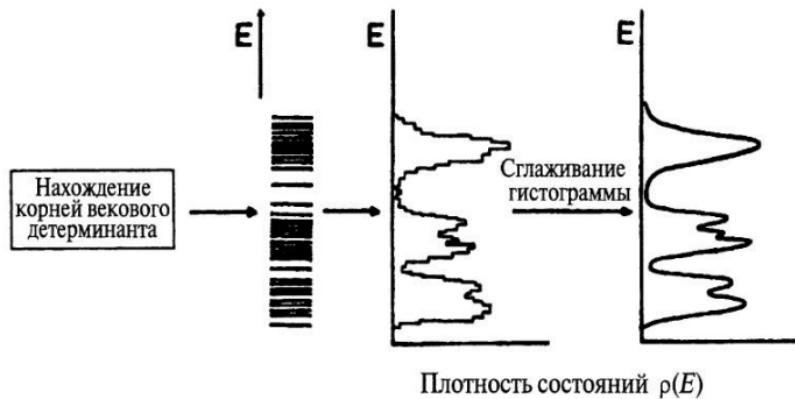


Рис. 10.5. Построение диаграммы плотности состояний

выше одномерной системы достаточно провести расчеты на множестве равномерно распределенных по этому « k -пространству» точек (как показано на рис. 10.2,в), а затем аппроксимировать полученные результаты кривой. Такая кривая будет иметь привычный смысл распределения плотности состояний (рис. 10.5), когда по оси абсцисс откладывается число состояний в указанном интервале энергий. Кроме того, как показано на рисунке, полученную на основе дискретных значений гистограмму обычно дополнительно «сглаживают», представляя в виде более удобной для дальнейших расчетов непрерывной кривой (на рис. 10.6 в такой форме представлена плотность состояний π -орбиталей бензола). Конечно, такое представление данных несколько необычно для традиционной химии, однако оно явля-



Рис. 10.6. Плотность состояний π -орбиталей бензола

ется удобным и наглядным. В качестве примера на рис. 10.7. показана плотность состояний для TiO_2 со структурой рутила (обратите внимание на энергетические зоны, возникающие в областях, которые соответствуют $2p$ -орбиталям кислорода и $3d$ -орбиталям титана).

Использованная аналогия с циклическими молекулами действительно оказалась очень интересной и полезной, но может ли она быть обобщена и развита дальше? Известно, что многие кристаллические системы имеют весьма непростые особенности. Например, циклобутадиен неустойчив по Яну–Теллеру и может димеризоваться, а двухзарядный катион бензола должен иска- жаться с образованием двух тримеров, если сохраняется плоская структура, и т. д. Если предлагаемая аналогия верна, то какие-то похожие эффекты при деформациях должны наблюдаться и в твердых телах.

Именно так. Аналогичные искажения существуют в одномерных цепях (например, полиацетилене), причем соблюдается энергетический баланс, связанный с требованиями к σ - и π -орбиталям (эта проблема подробнее рассматривается ниже в гл. 12). На рис. 10.8 показаны смещения энергетических уровней для циклобутадиена и бесконечной полимерной цепи, которые возникают вследствие чередования более коротких и более длинных связей. Интересно, что смещение уровней позволяет не только уменьшить степень неустойчивости циклобутадиена по Яну–Теллеру, но и стабилизировать высшие занятые орбитали в бесконечной полимерной цепочке (верхняя

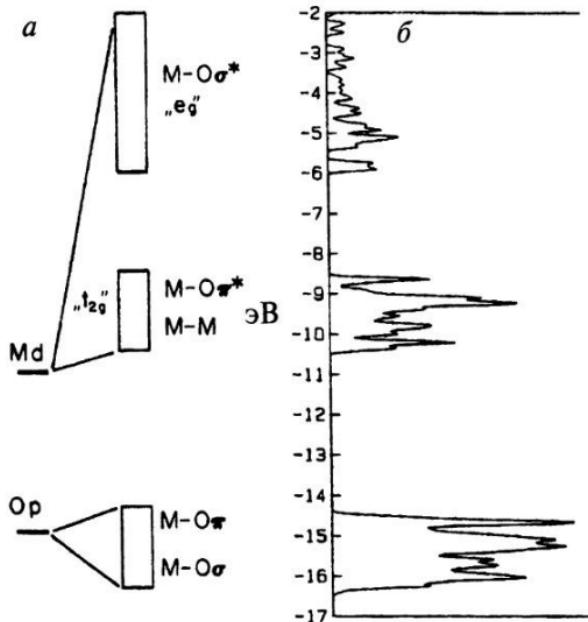


Рис. 10.7. Предполагаемое расположение энергетических зон в TiO_2 со структурой рутила (а); расчетные кривые плотности электронных состояний (б)

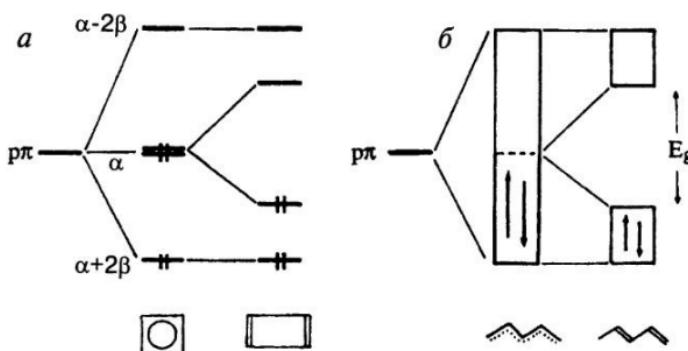


Рис. 10.8. Деформации Яна–Теллера в циклобутадиене (а). Пайерлсовское искажение в бесконечной полимерной цепочке (б). Оба процесса связаны с чередованием более коротких и более длинных связей

Таблица 10.2

Пайерлсовские искажения для линейных цепей

1. Полиацетилен чередование связей, полупроводник	Легированный полиацетилен металл
2. Цепочка NbI_4 спаренные атомы металла	NbI_4 под давлением, атомы металла эквидистантны, металл
3. Цепочка VO_2 (структура рутила), атомы металла эквидистантны	VO_2 при низких температурах — атомы металла объединяются в пары
4. Элементный водород димеры $\text{H}-\text{H}$	Металлическое поведение при высоких давлениях Образование цепочек $\dots \text{H}-\text{H}-\text{H}-\text{H}\dots^a$
5. BaVS_3 [цепочка VS_3], металл при комнатной температуре	При охлаждении наблюдается переход металл — изолятор, но изолятор магнитный, а не диамагнитный
6. $(\text{TTF})\text{Br}$, димеры $(\text{TTF})_2^{+2}$, изолятор	$(\text{TTF})\text{Br}_{0.7}$, металлическая проводимость (ср. с полиацетиленом)

^a Практически плотнейшая упаковка.

и нижняя границы зоны равны при этом соответственно $\alpha \pm 2\beta$ (рис. 10.1), как и в случае молекул). Такое искажение Яна–Теллера в твердых телах было описано Рудольфом Пайерлсом и названо его именем [4]. Общее правило заключается в том, что системы с заполненными на треть или на две трети зонами при искажении образуют тримеры, а с заполненными на четверть или три четверти — тетramerы (см. схему 10.7). Некоторые примеры пайерлсовского искажения для линейных молекул приводятся в табл. 10.2. Очень интересная ситуация наблюдается при этом для цепочки атомов водорода, где возникает электронная структура (чрезвычайно похожая на структуру полиацетиlena), в которой чередование коротких/длинных связей приводит к появлению молекул H_2 (образование олигомеров водорода рассматривается в гл. 12, но потом мы еще раз вернемся к этой проблеме).

Следует особо подчеркнуть еще одно интересное обстоятельство, касающееся схемы 10.7 и связанное с заполненными на четверть зонами. Если все электроны спарены, то зона заполнена на чет-

верть такими спаренными электронами, и образуются тетramerы, а если при том же числе электронов зона заполнена наполовину неспаренными электронами, то образуются димеры.

Эта особенность, действительно, очень интересна, хотя в конкретных случаях трудно определить или угадать, какой именно процесс будет происходить в данной системе. Электронная структура в таких случаях напоминает структуру описываемых ниже (в гл. 14) октаэдрических d^8 -комплексов металлов. Поведение этих систем связано с равновесием между силами орбитальных взаимодействий (определяющих ширину зоны) и электрон-электронных взаимодействий (дестабилизирующих спаренные электроны).

Картина еще более усложняется при переходе к рассмотрению двух- и трехмерных систем. Дело в том, что стабилизация системы в одном измерении может приводить к нарушению равновесной электронной структуры в другом. Например, в кристаллах TaS_2 при охлаждении возникают искажения, понижающие металлические характеристики вещества, но не переводящие его в разряд изоляторов (т. е. веществ, обладающих запрещенной зоной). В то же время электронные структуры некоторых систем можно рассматривать как набор независимых одномерных систем [1]. Например, на рис. 10.10 для этих твердых простых веществ элементов 15-ой группы периодической системы приведены простые диаграммы энергетических зон. Предположим, что два электрона находятся на валентной s -орбиталях, а остальные три занимают зоны, образованные p -орбиталями. Если далее предположить, что только направленная вдоль оси j орбита p_j ($j = x, y, z$) участвует в σ -взаимодействии вдоль этого направления, то получается просто система из трех независимых вырожденных энергетических зон. Легко подсчитать, что электроны заполняют каждую зону только наполовину (для этого доста-

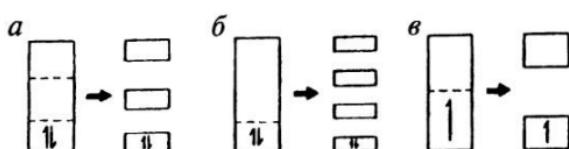


Схема 10.7

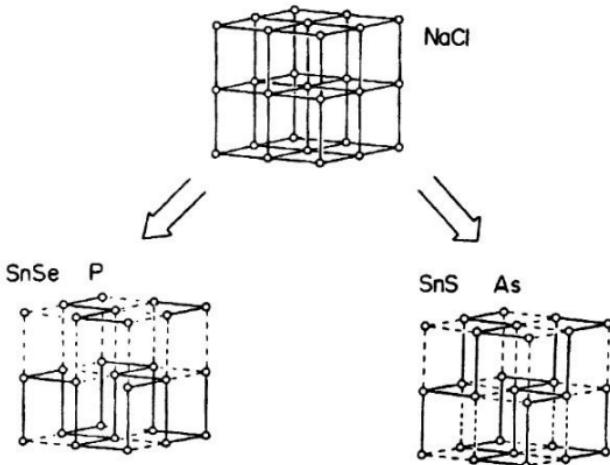


Рис. 10.9. Простая кубическая структура и структуры черного фосфора и мышьяка, получаемые при чередовании разрывов химических связей вдоль каждого из трех измерений

точно записать электронную конфигурацию атома в виде $s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^1$, вдоль каждого из этих направлений можно ожидать димеризацию по Пайерлсу, которую и демонстрируют представленные на рис. 10.9 структуры. На рисунке указаны также некоторые производные структуры (NaCl, SnSe, SnS).

Мы уже обсуждали проблему металлической связи в гл. 9. Очевидно, что металлы — это твердые тела с частично заполненной энергетической зоной. Однако известно, что такие зоны подвержены пайерловскомуискажению, которое, в принципе, должно превращать вещество в изолятор. Вероятно, в металлах оно нарушается под влиянием более глубоких электронных оболочек.

Вообще говоря, теория переходов металл — изолятор содержит множество интересных и важных задач [5]. К ним относятся упоминавшаяся проблема нарушения пайерловскогоискажения и рассматриваемое в гл. 12 равновесие между геометрическими предпочтениями валентных и более глубоких орбиталей системы. Предотвращая пайерловскоеискажение в твердых телах, можно обратить процессы, показанные на рис. 10.8, б. Это можно осуществить как повышением давления, так и легированием веществами, которые дают избыточные электроны, так что общее число электронов отклоняется от оптимального для пайерловскогоискажения.

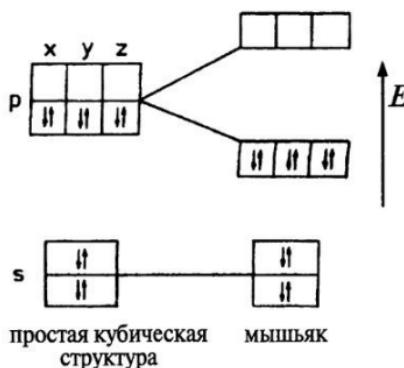


Рис. 10.10. Простая диаграмма энергетических зон для твердых простых веществ элементов 15-ой группы периодической системы, показанных на рис. 10.10

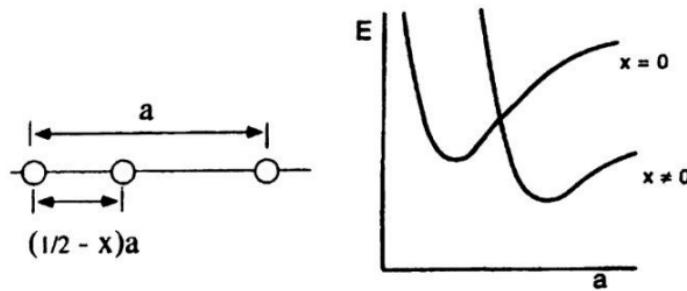


Схема 10.8

При высоких давлениях межатомные расстояния в структуре сокращаются, вследствие чего особенности строения твердых тел начинают определяться теми компонентами межатомных сил, которые соответствуют взаимному отталкиванию. При этом длины всех связей системы стремятся к «выравниванию», что легко связать именно с энергией отталкивания, обычно описываемой потенциалами типа B/r^n . Разница в энергии отталкивания между показанными на схеме 10.8 состояниями пропорциональна $(2a)^{-n}x^2$, т. е. отталкивание в симметричных структурах играет значительно меньшую роль. Таким образом, при высоких давлениях, когда энергия системы определяется главным образом силами отталкивания, наиболее стабильными оказываются те структуры, в которых все связи имеют примерно одинаковую длину. Простейшая воображаемая система такого типа показана на схеме 10.9 и представляет собой просто цепочку атомов водорода (отметим, что она весьма напоминает полиацетилен,

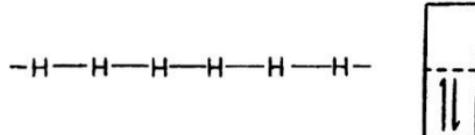


Схема 10.9

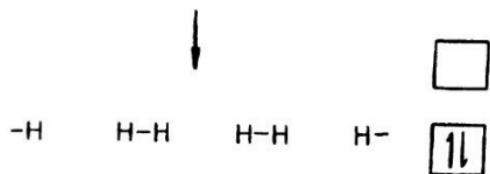


Схема 10.10

см. табл. 10.2). Такая цепь подвергается пайерлсовскому искажению, приводящему к образованию димеров, что очень хорошо согласуется с традиционными представлениями о связях в молекуле водорода. Однако при значительном повышении давления (порядка 4 Мбар или выше, $> 4 \cdot 10^{11}$ Па) процесс пойдет в обратном направлении (как показано на схемах 10.9–10.10), система приобретет металлические характеристики и мы получим так называемый «металлический водород». Вопрос о конкретных значениях давлений, требуемых для осуществления описываемых переходов, непосредственно связан с тематикой гл. 12. Описываемая структура (точнее ее трехмерный аналог) с металлическими свойствами в последние годы неожиданно привлекла внимание геофизиков в связи с тем, что по некоторым новейшим данным именно такие вещества входят в состав спутников Юпитера.

Допирорование энергетической зоны электронами или дырками (последнее означает удаление электронов) может быть осуществлено, условно говоря, «формально» или «неформально». Под формальным, прямым методом подразумевают либо введение добавочных электронов в следующую высшую энергетическую зону (т. е. в зону проводимости), как, например, в системе Na_3C_{60} , либо удаление электронов из высшей заполненной зоны (т. е. валентной зоны), как, например, в системе $(\text{TTF})\text{Br}_{0.7}$. Как будет показано ниже, эти операции можно осуществить введением соответствующих восстановителей или окислителей; в результате возникают системы с металлическими свойствами. Неформальный или косвенный метод состоит в том, что нагревание систем приводит к уменьшению заселенности валентной зоны и увеличению заселенности зоны проводимости. Например, для системы VO_2 при 340 К наблюдается переход от

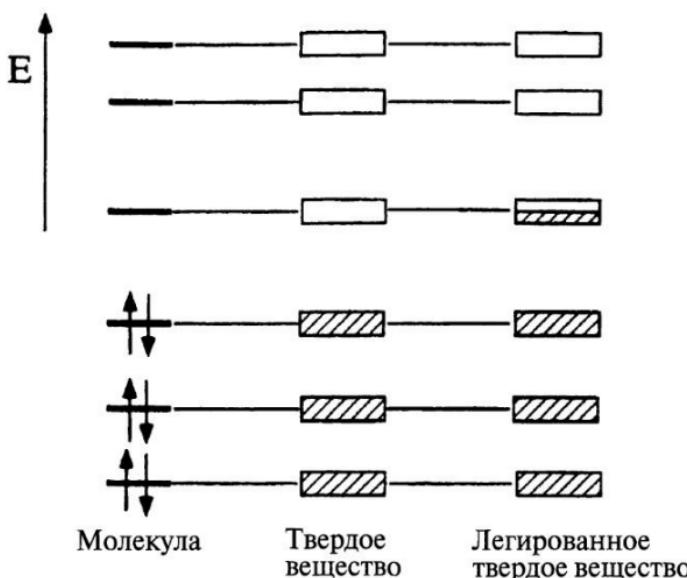


Схема 10.11

изолятора (система с пайерлсовским искажением) к неискаженному металлу.

Как вписываются в предлагаемую картину некоторые новые «молекулярные металлы» типа фуллеренов?

Фуллерены действительно позволяют создавать новый и очень интересный класс твердых тел, зачастую совершенно не содержащих «металлических атомов», но при этом обладающих многими металлическими свойствами [6]. Упоминавшиеся выше $(TTF)Br_{0.7}$ и его разнообразные производные известны давно. В последние годы к ним добавились так называемые легированные (допированные) фуллерены [7, 8] типа M_3C_{60} , содержащие плотнейшую упаковку молекул фуллеренов с электроположительными атомами металлов (Na и т. п.) в междуузлиях. В таких твердотельных структурах атомы металла существуют в виде ионов M^+ , а фуллереновые фрагменты, соответственно, восстановлены. Как показано на схеме 10.11, исходное молекулярное твердое вещество является изолятором, но восстановление создает частично заполненную зону, и при стехиометрии C_{60}^{3-} возникают некоторые металлические свойства. Другие материалы такого же типа могут быть построены из плоских молекул (примеры показаны на схеме 10.12), уложенных в разнообразные «стопки» (схема 10.13). В чистом виде такие твердые тела не проводят

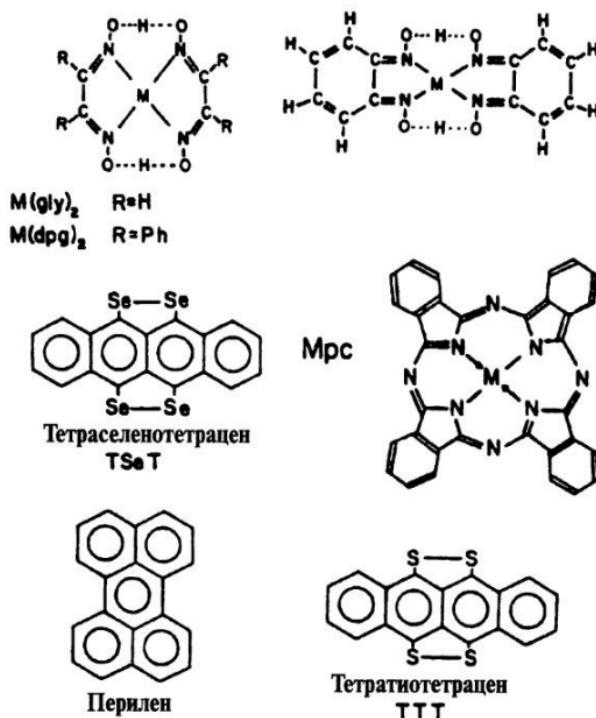


Схема 10.12

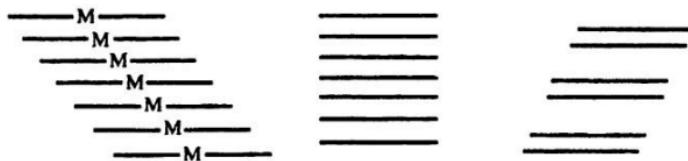


Схема 10.13

электрический ток (в этом отношении они похожи на большинство других органических твердых соединений), однако после окисления, которое часто достигается при сокристаллизации с галогенами, они превращаются в проводящие материалы. На рис. 10.11 в качестве примера показан ряд таких твердых тел, полученных [1] на основе TTF (тетратиофульвалена). Сам TTF представляет собой изолятор и типичное твердое органическое соединение, однако $(\text{TTF})\text{Br}_{0.7}$ имеет частично заполненную зону и проявляет некоторые металлические свойства. В $(\text{TTF})\text{Br}_{1.0}$ с наполовину заполненной зоной происходит пайерлсовское искажение, приводящее к образованию пар $[(\text{TTF})_2^{2+}]$, подобно образованию молекул H_2 из одномерной цепочки атомов водорода. При совершенно пустой энергетической зоне

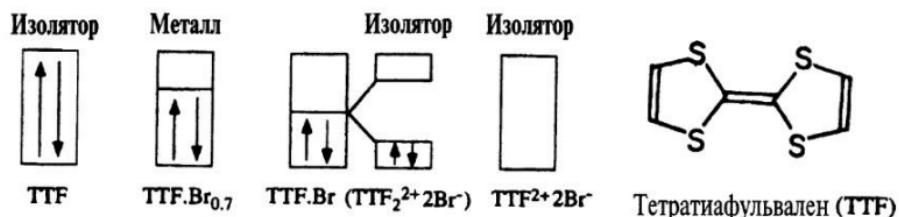


Рис. 10.11. Ряд твердых соединений, получаемых на основе TTF (тетрафтиафульвалена)

в веществе появляются отдельные ионы (TTF)²⁺ и оно превращается в изолятор.

Хотя расстояния между структурными элементами типа C₆₀³⁻ или TTF достаточно велики, они все же допускают значительное перекрывание орбиталей соседних молекул, в результате чего и образуется энергетическая зона, обеспечивающая электропроводность описываемых систем, несмотря на отсутствие в них «металлических» связей между элементами структуры.

Эти простые соображения очень важны для понимания строения твердых тел, а что можно сказать об энергии? Вспомним, что энергии связи в молекулах (очевидным образом связанные с порядками связи) максимальны при полном заполнении всех связывающих орбиталей. Так, молекула N₂ имеет максимальную энергию диссоциации среди всех двухатомных молекул, поскольку электронами заполнены три связывающие орбитали. Существует ли аналогичная простая концепция для твердых тел? Можно предсказать, что максимальная стабилизация рассматриваемых систем должна достигаться при заполненной наполовину энергетической зоне, как показано на схеме 10.14.

Действительно, есть определенные аналогии, эти идеи были развиты Жаком Фриделем [9]. На рис. 10.12 показано изменение энергии когезии для твердых простых веществ элементов главных групп периодической системы (*sp*-элементов) и переходных металлов (*d*-элементов) по данным работы [1]. Обращает на себя внимание обратная параболическая зависимость от числа электронов, прием пики приходятся на середину указанных последовательностей. Эти положения соответствуют наполовине заполненной (*s+p*)-зоне элементов главных групп и наполовине заполненной (*s+d*)-зоне переходных металлов (мы не будем здесь обсуждать достаточно

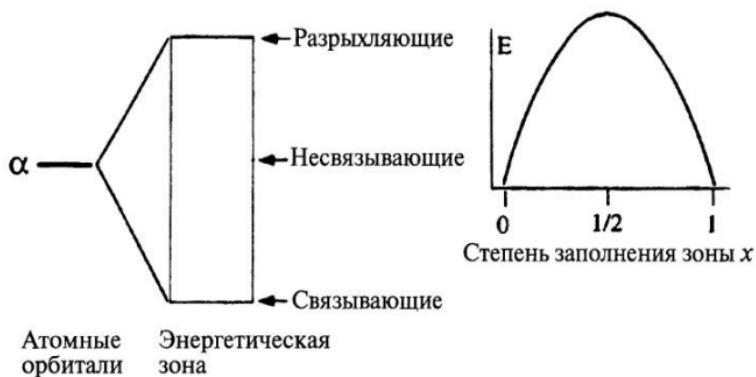


Схема 10.14

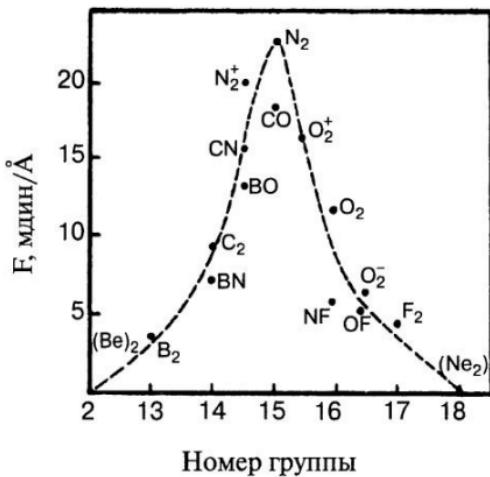


Схема 10.15

сложную зависимость для элементов первого ряда переходных металлов). Легко заметить, что представленные кривые похожи на зависимости, получаемые для порядка связи или силовой постоянной (схема 10.15) для двухатомных молекул элементов второго периода. Все эти зависимости одинаково объясняются тем, что вещества стабилизируются по мере заполнения связывающих орбиталей (т. е. тех, энергии которых на схеме 10.14 лежат ниже уровня α), независимо от того, образует ли данное вещество молекулу или твердое тело. Максимальная стабильность достигается при заполнении зоны наполовину, после чего электроны начинают заполнять разрыхляющие орбитали, в результате чего энергия когезии (или порядок связи)

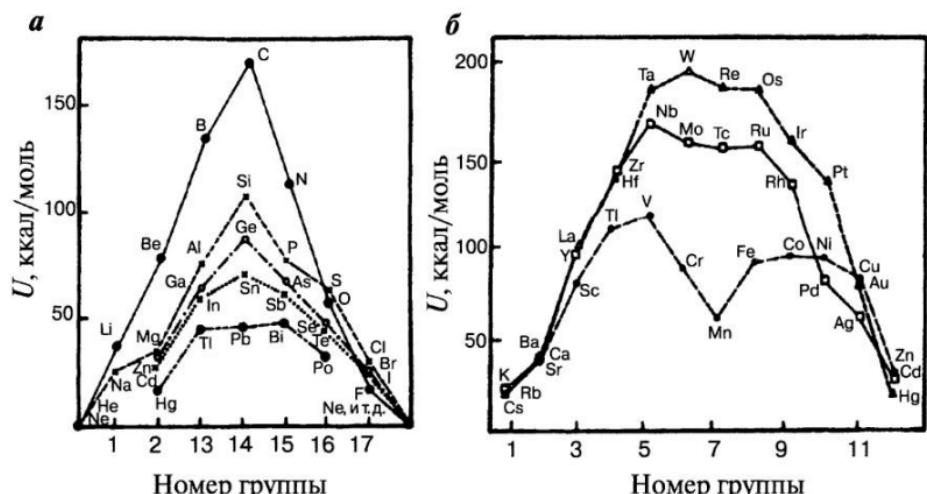


Рис. 10.12. Энергия когезии для твердых простых веществ элементов главных групп и переходных металлов

уменьшается. Общая картина явления оказывается достаточно простой.

Получается, что кристаллическая структура или геометрия образца не играют никакой роли?

Практически эти особенности действительно можно не учитывать по следующим причинам. Прежде всего, энергия когезии в твердых телах обычно значительно больше энергии, связанной со структурными изменениями. Так, для двух полиморфных модификаций TiO_2 (анатаза и рутила) энергия когезии составляет около 940 кДж/моль, в то время как разность энергий этих двух форм равна лишь 8 кДж/моль. Во многих случаях именно очень небольшая разница в энергиях не позволяет точно выделить полиморфные структуры с минимальной энергией и провести четкую границу между кристаллическими состояниями.

Необходимо сразу отметить, что в некоторых случаях предлагаемый метод расчета приводит к явно ошибочным результатам. Например, из него следует, что кристаллы рубина должны иметь металлические свойства, поскольку в них тоже возникает частично заполненная зона благодаря частично заполненным d -уровням атомов Cr(III). Из чего возникает эта ошибка? Что не учитывается предлагаемой теорией?

Дело в том, что весь материал этой главы относится лишь к некоторой частной модели электронного строения, основанной на предположении о делокализованных связях в рамках теории Хюкеля, разработанной для сопряженных полиенов. Еще в гл. 5 было отмечено, что эта модель применима только для систем с высокими значениями отношения β/U (U соответствует энергии отталкивания между двумя электронами на одном атоме в узле кристаллической решетки). Как было сказано в гл. 7, для многих переходных металлов первого ряда значения U достаточно велики, вследствие чего это условие нарушается и делокализованное описание становится неадекватным или просто неверным. Для описания таких систем мы должны пользоваться волновыми функциями, учитывающими межэлектронную корреляцию. Указанное ограничение является очень важным и именно его необходимо учитывать при любых попытках описания конкретных систем. В электронном спектре рубина наблюдается ряд переходов, подобных переходам в $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, которые объясняются в рамках модели локализованных электронов атома хрома. Теоретики в области твердого тела уже давно пытаются последовательно учесть эффекты подобного типа в расчетах электронных структур.

Кроме того, существуют подходы, позволяющие выявить общность в разнообразных явлениях, приводящих к превращению рассматриваемых материалов в изоляторы. Например, на рис. 10.13 представлены три механизма таких превращений, основанные на уже знакомом нам эффекте наполовину заполненной зоны (существуют и более сложные варианты похожих механизмов). Выше уже отмечалось, что пайерлсовское искажение или другие геометрические особенности структуры (например, в алмазе) могут приводить к возникновению запрещенной зоны, как показано на рис. 10.13,б. К такому же результату может привести и замещение атомов в структуре на атомы с другой электроотрицательностью. Например, графит черного цвета и обладает некоторыми свойствами металла, в то время как изоэлектронный изоструктурный ему нитрид бора представляет собой бесцветный изолятор. На рис. 10.13,в незаполненная зона (энергетически близкая к значениям H_{ii} для 2p-электронов бора) будет зоной «бора» (хотя и со значительной «примесью» характера азота), а заполненная (энергетически близкая к значениям H_{ii} для 2p-электронов азота) — зоной «азота». Схема на рис. 10.13,г демонстрирует возможность образования вещества-изолятора в результате сильного кулоновского взаимодействия U между электронами (как в рубине). Интересно сравнить две

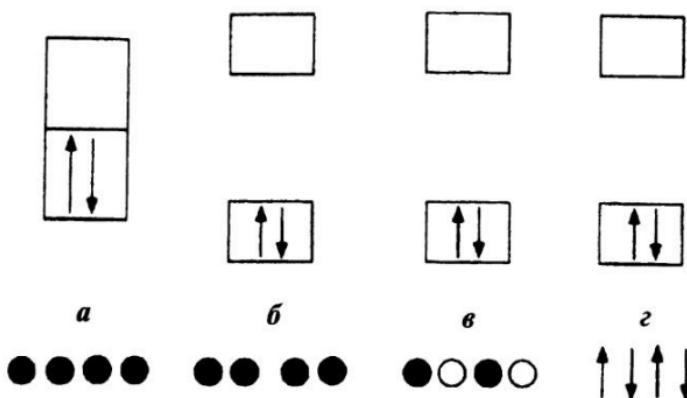


Рис. 10.13. Металлы и изоляторы. Наполовину заполненная зона, приводящая к образованию металла (*а*); изолятор, возникающий из структуры (*а*) вследствие пайерлсовских искажений (например, полиацетилен) или особенностей геометрической структуры (например, алмаз) (*б*); изолятор, возникающий из металла при химическом замещении атомов решетки (например, графит → нитрид бора) (*в*); изолятор, возникающий благодаря сильному кулоновскому отталкиванию электронных пар на каждом узле решетки (*г*)

последние ситуации (рис. 10.13,*в* и *г*), поскольку в обоих случаях мы имеем дело с одноэлектронными зонами, в которых проявляются эффекты таких электростатических взаимодействий. Представьте бесконечную цепочку из одинаковых атомов с наполовину заполненной зоной. В металлическом состоянии (рис. 10.13,*а*) электроны должны свободно перемещаться в объеме вещества (делокализованная волновая функция) с некоторой вероятностью одновременной локализации двух электронов на одном атоме, в результате чего между ними и возникает кулоновское отталкивание (читатель может вспомнить обсуждение уравнения (6.2)). В целом этот эффект играет незначительную роль, которая полностью перекрывается понижением энергии системы из-за образования энергетической зоны. В случае изолятора (рис. 10.13,*г*) можно представить, что никакие два электрона наверняка не могут быть спарены на данном узле решетки, тогда эффективное значение H_{ii} для этого узла становится более отрицательным. В то же время из-за этого соседний атом должен иметь два электрона, что дестабилизирует его, т. е. делает эффективное значение H_{ii} менее отрицательным. Ширина интервала между двумя зонами на рис. 10.13,*г* зависит от U , вследствие чего поведение таких систем в целом весьма похоже на поведение

обычных твердых тел, содержащих атомы с разной электроотрицательностью. Различие значений H_{ii} обусловлено силой кулоновского взаимодействия, т. е. в таких системах мы как бы «принуждаем» электроны изолятора к взаимной корреляции (вследствие чего интервал между заполненной и незаполненной зонами часто называют просто «зоной корреляции»). Следует также отметить особую сложность численных расчетов параметров подобных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Burdett J. K., *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press (1995).
2. Hoffmann R., *Solids and Surfaces*, VCH Publishers (1988).
3. Gerstein B. C., *J. Chem. Educ.*, **50**, 316 (1973).
4. Peierls R. E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press (1955).
5. Mott N. F., *Metal-insulator Transitions*, Taylor and Francis (1974).
6. Hatfield W. E. (editor), *Molecular Metals*, Plenum (1979).
7. Fischer J. E., Heiney P. A. and Smith A. B., *Accts. Chem. Res.*, **25**, 112 (1992).
8. Haddon R. C., *Accts. Chem. Res.*, **25**, 127 (1992).
9. Friedel J. in *The Physics of Metals*, vol. 1., *Electrons*, Ziman, J. M. (editor), Cambridge University Press (1969).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Alonso J. A. and March N. H., *Electrons in Metals and Alloys*, Academic Press (1989).
- Bube R. H., *Electrons in Solids*, Academic Press (1992).
- Burns G., *Solid State Physics*, Academic Press (1985).
- Callaway J., *Energy Band Theory*, Academic Press (1964).
- Cotton F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, Third Edition, John Wiley & Sons (1990).

- Pettifor D. G., *Bonding and Structure of Molecules and Solids*, Oxford University Press (1995).
- Phillips J. C., *Bonds and Bands in Semiconductors*, John Wiley & Sons (1973).
- Slater J. C., *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Volumes 1, 2, McGraw-Hill (1963).
- Sutton A. P., *Electronic Structure of Materials*, Oxford University Press (1993).

ГЛАВА 11

КАК ПОДСЧИТЫВАЮТ ЧИСЛО ЭЛЕКТРОНОВ В «ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫХ» МОЛЕКУЛАХ?

Уже давно внимание химиков-теоретиков привлекает очень необычный и интересный класс соединений, в которых число электронов кажется явно недостаточным для образования нормальных (двуихцентровых двухэлектронных) связей между всеми парами соседних атомов. К числу таких электронодефицитных молекул относятся многие известные соединения, например бораны (на схеме 11.1 представлен наименьший член ряда $B_6H_6^{2-}$) и металлоорганические кластеры со связями металл–металл типа показанного на схеме 11.2 комплекса $H_2Ru_6(CO)_{18}H_2$. В первом случае для образования шести связей $B - H$ и двенадцати связей $B - B$ требуется 36 валентных электронов (12 и 24 соответственно), в то время как все атомы соединения содержат всего 26 электронов, что наводит на мысль о «недостатке» в системе 10 электронов. Еще интереснее подсчет числа электронов в кластере 11.2, где каждый из атомов металла имеет шесть электронов от групп CO, восемь электронов — от каждого атома Ru, а также четыре электрона от «связей» Ru — Ru; таким образом получится всего 18 электронов, как и должно быть. Однако, учитывая еще два электрона от атомов водорода (кото-

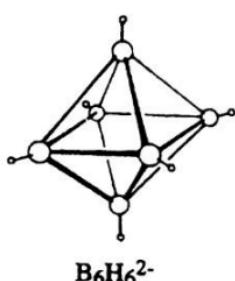


Схема 11.1

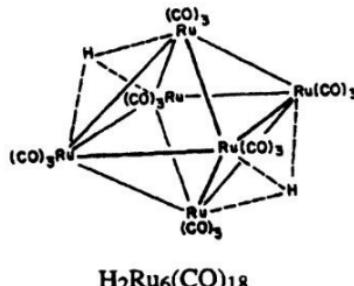


Схема 11.2

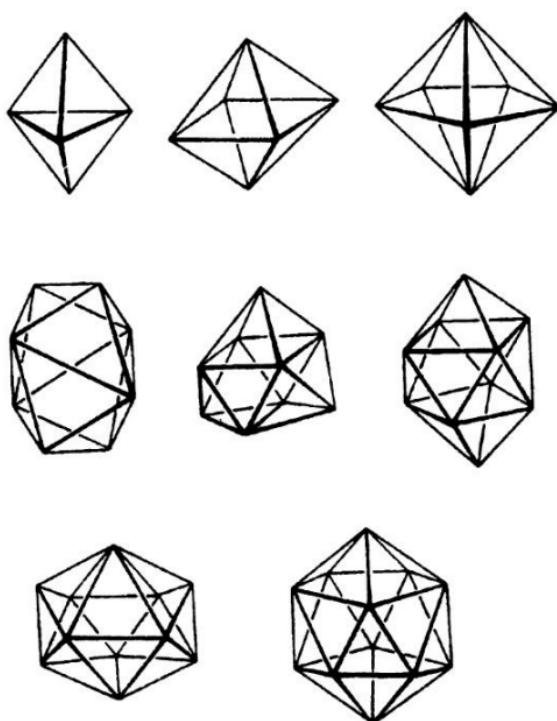
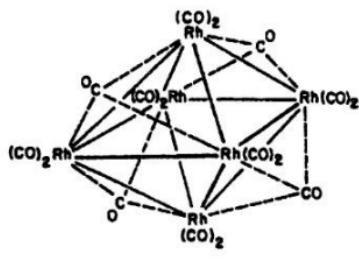
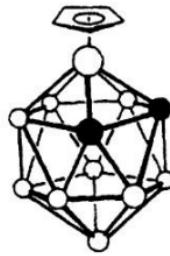


Рис. 11.1. Дельтаэдры, соответствующие структурам многих каркасных соединений и кластеров. Последовательно представлены треугольная бипирамида, октаэдр, пентагональная бипирамида, додекаэдр, трехшапочная тригональная призма, двухшапочная антипризма Архимеда, октадекаэдр и икосаэдр

рые тоже должны быть каким-то образом распределены между атомами металла), легко заметить, что в описываемой системе «правило восемнадцати электронов» явно нарушается. Еще один интересный аспект рассматриваемой проблемы состоит в том, что фрагмент $\text{Ru}(\text{CO})_3$ изолобален BH (см. гл. 8), и, если считать, что каждый из атомов водорода отдает по одному электрону в общую структуру кластера, комплекс $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}\text{H}_2$ изоэлектронен с $(\text{BH})_6^{2-} = \text{B}_6\text{H}_6^{2-}$. Конечно, указанное сходство структур может показаться несколько неопределенным и «подозрительным», но оно, возможно, «намекает» на их более существенное и глубокое родство. Как же все-таки следует подсчитывать число электронов в подобных частицах?

В связи со сказанным можно вспомнить, что Роберт Малли肯 по поводу появления самого термина «электронодефицитная» моле-

**Rh₆(CO)₁₆****Схема 11.3****C₂B₉H₁₁CoCp****Схема 11.4**

кула остроумно заметил, что настоящим «дефицитом для молекул» является только их теоретическое описание. Ряд правил подсчета числа электронов в рассматриваемых системах называют правилами Уэйда в честь разработавшего их Кеннета Уэйда [1], а позднее Майкл Мингос [2] и Энтони Стоун [3] дали для этих правил обоснования с применением орбитальной концепции. Оказалось, что все молекулы интересующего нас класса относятся к так называемым каркасным соединениям или кластерам, в которых атомы располагаются во всех или в части вершин дельтаэдров (от греческой буквы дельта Δ), т. е. многогранников, каждая грань которых имеет форму треугольника (рис. 11.1). Кластеры могут состоять из разных атомов. К ним относятся бораны, карбораны, молекулы с другими атомами главных групп, кластеры переходных металлов (схема 11.3), часто включающие циклопентадиенильные и карбонильные группы, металла-карбораны (схема 11.4), а также молекулы с небольшими атомами внутри кластеров (схема 11.5) или с водородными мостиками между вершинами комплекса (схема 11.2) и т. д. Дельтаэдры могут быть полные (*клизо-частицы*) и неполные (без одной или двух вершин, *нидо-* и *арахно-частицы* соответственно).

Мне кажется, что такой подход позволяет объединить данные по разнообразным кластерам или каркасным соединениям и выработать обобщенную систему классификации. Например, в гл. 8 предлагалось очень интересное и удачное описание карбокатионов (схемы 8.28 и 8.29) на основе изолобальной аналогии, однако очевидно, что они представляют собой *нидо*-октаэдр и пентагональную пирамиду соответственно.

Действительно, общность подхода в данной проблеме имеет особую ценность, причем обобщение можно осуществлять на основе

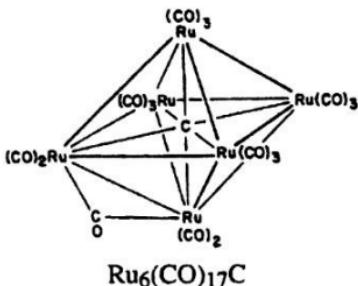


Схема 11.5



Схема 11.6

 $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$

Схема 11.7

нескольких разных подходов. Например, упомянутые выше правила Уэйда [4] можно выводить как из анализа дельтаэдров, показанных на рис. 11.1, так и на основе разработанного Стоуном весьма эффективного и достаточно общего метода [3], однако для целей нашей книги и диалога вполне достаточна предлагаемая ниже очень простая модель. Давайте рассмотрим снова орбитали типичной молекулы из атомов элементов главных групп $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ и попробуем с помощью изолобальной аналогии обобщить результат для соединений переходных металлов. На каждом атome бора можно рассматривать две гибридные sp -орбитали, одна из которых направлена наружу и координирует атом водорода (схема 11.8), а вторая направлена внутрь дельтаэдра (схема 11.9). Кроме того, в системе остаются еще две тангенциальные p -орбитали (схема 11.10). Направленная наружу гибридная орбиталь соединяет атомы бора и водорода простой двухцентровой двухэлектронной связью, т. е. не участвует в создании остова (скелета) соединения. В соответствии с общим правилом орбитальной симметрии, для t направленных внутрь радиальных орбиталей лишь одна полносимметричная комбинация (пример такой комбинации орбиталей для тетраэдра приведен на схеме 11.11)



Схема 11.8



Схема 11.9

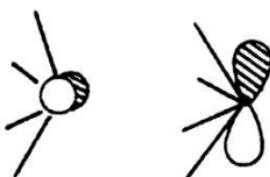


Схема 11.10

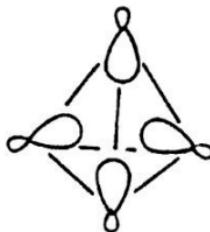


Схема 11.11

расположена достаточно низко по энергии для возможного заполнения. Аналогично из $2t$ тангенциальных орбиталей достаточно низко по энергии располагаются лишь t орбиталей.

Фактически получается, что для стабилизации такой t -вершинной молекулярной структуры необходима $(t + 1)$ пара электронов.

Да, это первое правило Уэйда.

Но это условие выглядит просто трехмерным аналогом правила Хюккеля для циклических органических молекул.

Да, именно так. В обоих случаях устойчивость системы связана с заполнением всех связывающих и несвязывающих орбиталей. Например, для стабилизации рассмотренной выше частицы $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ необходимо иметь $2(t + 1) = 14$ скелетных электронов и 12 электронов на шести внешних связях $\text{B} - \text{H}$, что вновь дает в сумме найденное выше число (26 электронов). Ниже будет показано, что одно и то же правило справедливо для *клозо-, нидо-* и *арахно-кластеров*. Таким образом, схема подсчета основана на модели делокализации электронов по всему кластеру.

Число электронов для многих структурных фрагментов и их сочетаний подсчитывается достаточно просто. Вклад от фрагментов

Таблица 11.1

Число скелетных электронов от фрагментов с атомами элементов главных групп

A	A	AH, AX ^a	AL ^b
Li, Na		0	1
Be, Mg, Zn, Cd, Hg	0	1	2
B, Al, Ga, In, Tl	1	2	3
C, Si, Ge, Sn, Pb	2	3	4
N, P, As, Sb, Bi	3	4	5
O, S, Se, Te	4	5	
F, Cl, Br, I	5		

^aX — одноэлектронный лиганд (например, галоген)

^bL — двухэлектронный лиганд (например, NH₃, ТГФ)

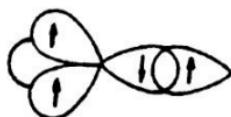


Схема 11.12

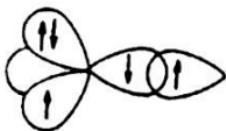


Схема 11.13

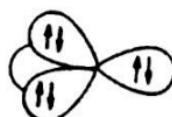


Схема 11.14

BH, CH и атома серы (показанных на схемах 11.12, 11.13 и 11.14) составляет два, три и четыре электрона соответственно (в последнем случае следует быть внимательным и исключить из числа скелетных те два электрона, которые составляют неподеленную пару). Число электронов, которые участвуют в образовании скелетных связей от некоторых структурных фрагментов, содержащих элементы главных групп и переходные металлы, приводится в табл. 11.1 и 11.2 (в последней таблице приводятся значения, получаемые с использованием изолобальной аналогии из данных табл. 11.1). Поскольку группы CH, Co(CO)₃ и NiCr изолобальны, их вклад в скелетное связывание составляет по три электрона. Аналогично, вклад от изолобальных фрагментов BH, Fe(CO)₃ и CoCr равен двум электронам. Поскольку Ru₆(CO)₁₈H₂ изоэлектронен с (BH)₆²⁻ = B₆H₆²⁻, он имеет такое же число скелетных электронов (предполагается, что атомы водорода отдают по одному электрону в скелетное связывание), и тяжелые атомы (Ru) образуют октаэдр.

Насколько общий характер носят описываемые правила?

Таблица 11.2

**Число скелетных электронов от фрагментов
с атомами переходных металлов**

M	MCp	M(CO) ₃
Cr, Mo, W	-1	0
Mn, Tc, Re	0	1
Fe, Ru, Os	1	2
Co, Rh, Ir	2	3
Ni, Pd, Pt	3	4

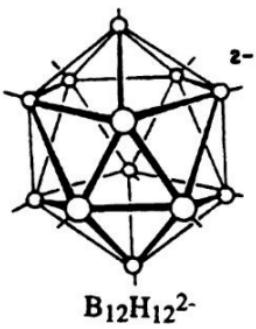


Схема 11.15

Эти правила имеют поразительно общий характер. Например, на основе предложенного подхода исследованы структуры всего ряда $B_nH_n^{2-}$, за исключением самого маленького члена ряда с $n = 5$ (хотя соединение $B_3C_2H_5$ известно). Показано, что все они имеют по $(2n + 2)$ скелетных электронов и поэтому, как и следовало ожидать, представляют собой правильные клоzo-дельтаэдры. Кстати, одна из молекул этого ряда представляет интерес в историческом плане. Речь идет об икосаэдрической молекуле $B_{12}H_{12}^{2-}$ (схема 11.15), для которой еще в 1954 г. (задолго до того, как ее удалось синтезировать практически) на основе концепций молекулярных орбиталей и делокализации электронов [5] было предсказано значение электрического заряда -2 , хотя авторам предсказания не удалось сформулировать общее правило подсчета числа электронов (это было сделано гораздо позднее Уэйдом).

Теперь можно обобщить правила подсчета электронов. Для карборанов с общей формулой $[(BH)_a(CH)_b]^{-d}$ число скелетных электронов равно $\frac{1}{2}(2a + 3b + d)$. По аналогии с системами, образуемыми атомами главных групп, для кластеров вида $[M_a(CO)_bCp_c]^{-d}$ число

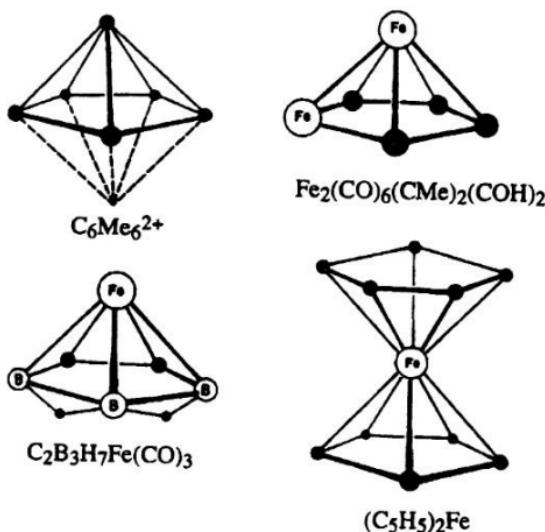


Схема 11.16

скелетных электронов составляет $\frac{1}{2} [\sum \nu - 12a + 2b + 5c + d]$, где через $\sum \nu$ обозначено полное число валентных электронов, связанных со всеми атомами металла в кластере.

Остаются ли эти правила справедливыми для каркасных соединений и кластеров в тех случаях, когда в некоторых вершинах дельтаэдра отсутствуют атомы?

Возможно, это покажется удивительным, но аналогичные представления оказываются верны и для *нидо-* и *арахно-*соединений, представляющих собой *клозо*-октаэдры без одной или двух вершин. Мы уже говорили, что для *клозо*-частиц с n скелетными атомами необходима $(n + 1)$ пара скелетных электронов. Удивительно, но их соответствующие *нидо-* и *арахно*-аналоги, имеющие $(n - 1)$ или $(n - 2)$ скелетных атомов, тоже требуют $(n + 1)$ пару скелетных электронов. Или другими словами, в то время как *клозо*-частицы из n атомов стабилизируются $(n + 1)$ парой каркасных электронов, *нидо-* и *арахно*-частицы из $(n - 1)$ и $(n - 2)$ атомов требуют $(n + 2)$ и $(n + 3)$ электронные пары соответственно. Короче говоря, с точки зрения электронной структуры незаполненные вершины дельтаэдров ведут себя как заполненные. Примерами могут служить некоторые молекулы, изоэлектронные ферроцену, которые показаны на схеме 11.16. Частица $C_6Me_6^+$ — это *нидо*-форма пентагональной бипирамиды с $(1/2)(6 \times 3 - 2) = 8$ скелетными электронными

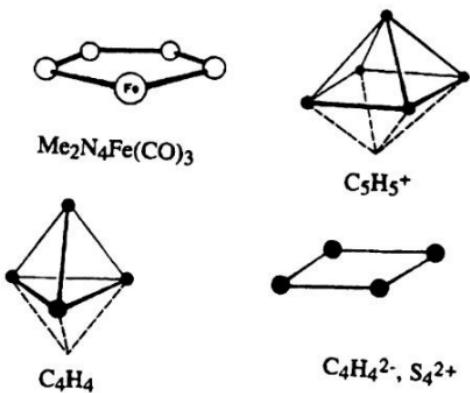


Схема 11.17



Схема 11.18

парами и апикальной группой CMe^{2+} . Ферроцен также является *нидо*-формой пентагональной бипирамиды, но содержит вместо группы CMe^{2+} изолобальную группу FeCr . На этом же месте может располагаться изоэлектронный фрагмент $\text{Mn}(\text{CO})_3$, что дает соединение $\text{CpMn}(\text{CO})_3$. На схеме 11.17 показан еще один ряд подобных соединений. Обратите внимание, что для C_4H_4 (с шестью парами скелетных электронов) теория предсказывает *нидо*-форму тригональной бипирамиды (тетраэдр), а не квадрат, каковым эта молекула является в действительности. Квадрат нестабилен вследствие эффекта Яна–Теллера. Квадрат (*арахно*-октаэдр) предсказан для частиц $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$ или S_4^{2+} с семью парами скелетных электронов, как показано на схеме 11.17. Очень интересным примером служит бензвален (схема 11.18), один из самых известных изомеров бензола (с общей формулой C_6H_6), который имеет $(1/2)(6 \times 3) = 9$ скелетных пар электронов и геометрию *арахно*-додекаэдра.

Многие кластеры переходных металлов и боранов содержат мостиевые атомы водорода или небольшие атомы, внедренные

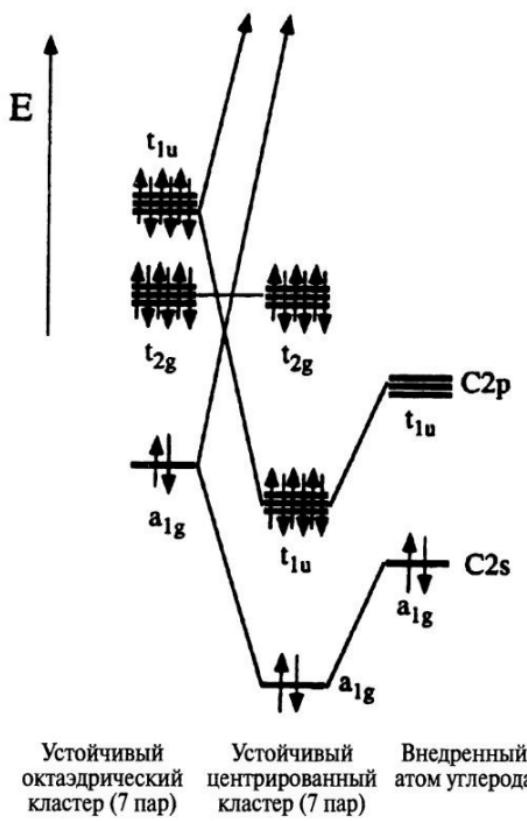


Рис. 11.2. Диаграмма энергетических уровней орбиталей, демонстрирующая, что валентные s - и p -орбитали внедренного атома всегда соответствуют (по симметрии) орбиталям каркаса дельтаэдра

внутрь самого кластера. Как это влияет на описанный метод подсчета электронов?

Мостиковые атомы водорода в кластерах обоих типов и центральные атомы в кластерных комплексах металлов играют весьма интересную роль. Наличие дополнительных атомов, разумеется, изменяет правила подсчета, поскольку такие атомы вносят в структуру дополнительные орбитали, которые должны учитываться в общей картине. На рис. 11.2 показана диаграмма энергетических уровней орбиталей, которая демонстрирует влияние внедренного атома углерода на уровни энергии октаэдрического кластера. (Подобная диаграмма для кластера водородоподобных атомов была приведена на рис. 8.5.) Видно, что четыре валентные орбитали углерода согласуются по симметрии с орбиталями каркаса, так что в системе остается

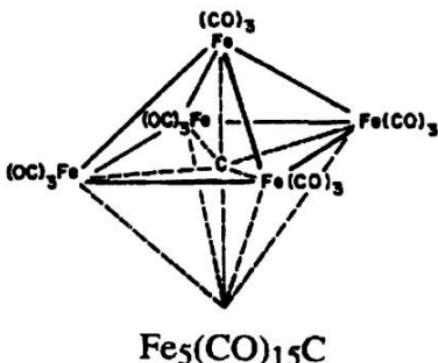


Схема 11.19

то же число низколежащих орбиталей. Это означает, что правила подсчета остаются верными, если мы дополнительно учитываем электроны внедренных или мостиковых атомов.

Из этого следует, что внедренные или мостиковые атомы реально не отдают электроны кластеру, не так ли? Связано ли это с предлагаемым методом подсчета числа электронов?

В нашем методе (как и в других аналогичных методах) формальная процедура подсчета числа электронов очень слабо связана с реальным перемещением электронной плотности. В рассматриваемом конкретном случае (когда центральным атомом является углерод) можно предположить, что в соответствии с электроотрицательностью перенос заряда происходит в обратном направлении. Очевидно, что внедрение центрального атома ослабляет в кластере связи металл — металл и усиливает связи металл — углерод. Еще одним примером молекул такого типа может служить *нидо*-октаэдр $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$ (схема 11.19), подсчет электронов для которого по описанному методу приводит к числу 14 (7 электронных пар для связей каркаса), которое складывается из 4 электронов центрального атома углерода и 10 электронов от пяти фрагментов $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (по два от каждого). Это число совпадает с числом для октаэдрической молекулы, а рассматриваемая молекула с пятью тяжелыми атомами относится к *нидо*-октаэдрам.

Предположим, что молекула содержит мостиковые атомы водорода. Можно ли (по аналогии с доводами, высказанными при обсуждении диаграммы на рис. 11.2) считать, что каждый из них передает по одному электрону каркасу из тяжелых атомов?

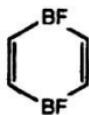


Схема 11.20

Да, каждый мостиковый атом водорода действительно передает по одному электрону в связывание каркаса системы. Предложенная выше формула подсчета скелетных электронных пар может быть обобщена для карборанов типа $[(\text{BH})_a(\text{CH})_b\text{H}_c]^{-d}$ в виде $(1/2)(2a + 3b + c + d)$, где c — число атомов водорода. Так, соединение B_4H_{10} с семью скелетными парами электронов должно представлять собой *арахно*-октаэдр, а соединение $\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}\text{H}_2$ — *клозо*-октаэдр. Аналогичный подход применим и к дополнительным лигандам CO, так как каждая дополнительная молекула CO (с двумя электронами на своей σ -орбитали) передает по два электрона на связывание каркаса.

Существуют ли исключения из этих правил?

Существует целый ряд исключений, представляющих интерес для нашего диалога. Например, выполнение правила 18 электронов требует, чтобы во фрагменты, содержащие атомы переходных металлов, входили лиганда с высокими значениями Δ . В противном случае стабильными оказываются другие структуры с иным числом электронов; множество примеров такого рода можно обнаружить среди оксидов [6]. Иногда даже при выполнении указанного ограничения (т. е. для лигандов сильного поля) встречаются исключения из правил Уэйда среди соединений, которые, на первый взгляд, должны им подчиняться. Например, число скелетных электронных пар в соединении Ni_6Cr_6 равно $(1/2)(6 \times 3) = 9$, однако его структура представляет собой октаэдр из атомов никеля, а не предсказываемый теорией *арахно*-додекаэдр. Структура соединения $(\text{PhC})_4(\text{BF})_2$ (изоэлектронного с $\text{C}_2\text{Me}_6^{2+}$) — это плоское шестичленное кольцо, а не пентагональная пирамида, как у его полного углеродного аналога. Это соединение (схема 11.20) можно стабилизировать прочными связями C—C. Аналогично, соединение $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$ удовлетворяет правилам Уэйда и является плоско-квадратным *арахно*-октаэдром). Такая структура может иметь преимущество перед октаэдром с двумя *цис*-вакансиями, который обнаружен у B_4H_{10} , благодаря π -

взаимодействиям С – С. Однако в целом следует подчеркнуть достаточную точность и надежность предлагаемых правил. Разумеется, предпринимаются многочисленные попытки создать «нарушающие правила» молекулы и понять, почему они существуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wade K., *Chem. Commun.*, 792 (1971); *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **8**, 559, 563 (1972); *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976).
2. Mingos D. M. P., *Nature (Phys. Sci.)*, **236**, 99 (1972); *Chem. Soc. Rev.*, **15**, 31 (1986).
3. Stone A. J., *Inorg. Chem.*, **20**, 563 (1981); Stone A. J. and Alderton M. J., *Inorg. Chem.*, **21**, 2297 (1982).
4. Mingos D. M. P. and Wales D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall (1990).
5. Longuet-Higgins H. C. and Roberts M. de V., *Proc. Roy. Soc.*, **224**, 336 (1954).
6. McCarley R. E., *Inordanic Chemistry: Toward the 21st Century*, Chisholm M. H. (ed), ACS Symposium Series, No. 211, American Chemical Society (1983).
7. Cotton F. A. and Wilkinson G., *Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons (1988).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Johnson B. F. G., *Transition Metal Clusters*, John Wiley & Sons (1979).
 Rudolph R. W., *Accts. Chem. Res.*, **9**, 446 (1976).
 Cotton F. A. and Wilkinson G., *Inorganic Chemistry*, Fifih Edition, John Wiley & Sons (1988).

ГЛАВА 12

ВСЕГДА ЛИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИВОДИТ К СТАБИЛИЗАЦИИ ИЛИ ПОЧЕМУ МОЛЕКУЛА БЕНЗОЛА ПРЕДСТАВЛЯЕТ СОБОЙ ПРАВИЛЬНЫЙ ШЕСТИУГОЛЬНИК?

Идея о том, что делокализация электронов всегда энергетически выгодна для формирования молекул, является фундаментальной не только для органической химии, но и для других областей химии. На этой идеи основан подход к стабилизации симметричных структур типа бензола (схема 12.1) и аллильного катиона (схема 12.2) посредством резонанса в пределах их π -систем. Эта идея зародилась на основе теории валентных связей и прочно укрепилась в науке. В неорганической химии типичным примером таких соединений служит линейный триодид-анион. Однако если делокализация действительно настолько выгодна энергетически, то почему не существуют гексаазабензол N_6 (изоэлектронный бензолу), циклическая молекула H_6 или линейный ион H_3^- , для которых также возможна резонансная стабилизация? Какими электронными факторами обусловлено существование симметричных молекул с делокализованными электронами для одних соединений (бензол, триодид-ион, тримеры щелочных металлов) и отсутствие таковых для их изоэлектронных аналогов? Не являются ли наши представления о резонансной стабилизации слишком упрощенными?

Этот вопрос в сущности один из основных для химии в течение многих лет, начиная с первых попыток Кекуле создать теорию аро-

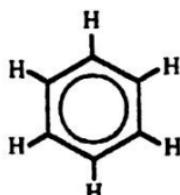


Схема 12.1

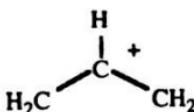


Схема 12.2

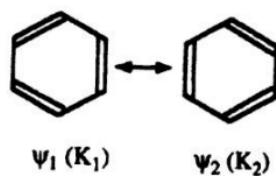


Схема 12.3

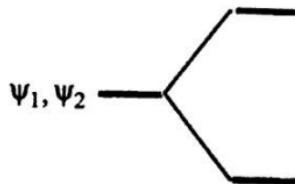


Схема 12.4



Схема 12.5

матичности [1]. Почему бензол обладает правильной гексагональной структурой? Современная постановка вопроса такова: насколько подобные структуры определяются резонансной стабилизацией? Идея резонансной стабилизации (схема 12.3 для бензола; упоминание было в гл. 3) достаточно проста. Взаимодействие волновых функций двух введенных Кекуле канонических структур бензола (схема 12.4) обеспечивает энергетическую стабилизацию системы (квантово-механическая резонансная энергия). (Существуют и другие канонические формы, однако для нашего обсуждения интересны именно эти две.) Результатом их взаимодействия является делокализация электронов вокруг бензольного цикла или вокруг всех трех атомов аллильного катиона, что химики-органики обычно представляют в виде структур 12.5. Традиционно считается, что именно энергетический фактор обеспечивает симметричную структуру молекулы бензола, в чем легко убедиться, просмотрев большинство учебников по органической химии (например, известный курс [3]). Однако, как уже отмечалось, аналогичная резонансная стабилизация может быть приписана и многим несуществующим химическим структурам типа изоэлектронной бензолу циклической молекулы N_6 или циклической H_6 , причем в последнем случае σ -система должна играть в молекуле ту же роль, что π -уровни в бензоле или N_6 . В качестве других гипотетически представимых, но не существующих молекул можно упомянуть H_3 и H_3^- , хотя симметричные кластеры щелочных металлов, ионы тригалогенидов и аллил-катионы известны.

Реальная картина значительно отличается от традиционных представлений, и в действительности для многих структур электронная делокализация является вынужденной, т. е. в них резонансная



Схема 12.6

π -система оказывается как бы «захваченной» жестким σ -каркасом. Далее эта проблема излагается в соответствии с концепциями, развитыми в работах Филиппа Хиберти, Сэсона Шейка и их соавторов [4].

При рассмотрении делокализованных систем прежде всего бросается в глаза, что межъядерные расстояния в них всегда больше, чем в локализованных (например, в I_2 $r(I-I) = 2,67 \text{ \AA}$, а в $I_3^- - 2,91 \text{ \AA}$; обычная длина связи $C = C$ равна $1,33 \text{ \AA}$, а в бензоле она составляет $r(C-C) = 1,39 \text{ \AA}$ и т.д.). Поэтому необходимо выяснить, как влияет изменение межъядерных расстояний на энергетику изучаемых систем. На рис. 12.1 схематически показано изменение энергии двух канонических форм Кекуле (обозначенных на схеме 12.3 K_1 и K_2) молекулы бензола в зависимости от растяжения двойных π -связей. Мы рассматриваем структуру бензола, но аналогичный подход может быть развит для аллильного катиона (схема 12.6) или трииодид-иона. Точки R, где межъядерные расстояния равны, соответствуют упорядоченные структуры (правильный шестиугольник для бензола, симметричные формы аллильного катиона и трииодид-иона). Отметим, что при растяжении связей в точке R дестабилизируются не только формы K_1 и K_2 , но и все остальные канонические структуры. На рис. 12.1 показано также, что взаимодействие двух форм Кекуле (схема 12.4) приводит к резонансной стабилизации, причем максимальная стабилизация достигается в точке R.

Таким образом, данная модель предлагает два возможных варианта (рис. 12.2). Если энергия квантовомеханического резонанса (величина B на рис. 12.1) достаточна для преодоления возникающего в связи с растяжением связей энергетического барьера, то (как показано на рис. 12.2, а) в симметричной точке R возникает стабильное резонансное состояние, а в противном случае (как показано на рис. 12.2, б) резонансное состояние является нестабильным. Чем же определяются конкретные значения используемых параметров?

Основную роль играет разность энергий G (см. рис. 12.1). Чем меньше G , тем сильнее взаимодействие форм K_1 и K_2 . Этот параметр зависит от разности энергий ΔE_T между синглетным и триплетным

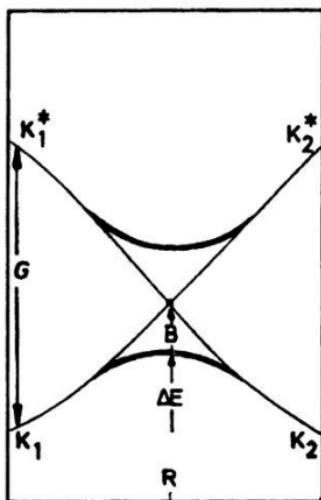


Рис. 12.1. Диаграмма изменения энергий двух форм Кекуле бензола (K_1 и K_2) при растяжении связей. Обе формы дестабилизируются, но резонансно взаимодействуют друг с другом, причем энергия взаимодействия максимальна в точке R

состояниями X_2 , т. е. минимальной энергии электронного возбуждения (связанной с энергетическим интервалом ВЗМО – НСМО), в свою очередь связанной с вкладом в энергию связи X_2 ($D(X_2)$) рассматриваемых электронов. Интуитивно ясно, что еще один важный параметр – отношение $\Delta r/r(X_2)$, где Δr – степень растяжения связи, необходимая для перехода от K_1 или K_2 к точке R, а $r(X_2)$ – равновесное расстояние в структуре Кекуле. Эта величина служит мерой энергетических потерь при переходе от K_1 или K_2 к точке R. Результаты расчетов этих параметров приведены в табл. 12.1 [4]. В первых трех системах в расчетах был использован только один набор орбиталей: для водорода – $1s$ -орбитали; для лития расчеты производили отдельно для $2s$ - и $2p\pi$ -орбиталей. Расчеты для $2p$ -системы лития – это расчеты для «условной» π -системы.

По всем перечисленным выше параметрам дестабилизация симметричных структур трех рассматриваемых систем протекала предсказуемым образом. В общем случае предсказание таково: делокализованные системы X_n будут устойчивы лишь при условии слабости связи в молекуле X_2 , поскольку при этом растяжение связи $X-X$ будет приводить лишь к небольшим потерям в энергии.

Из сказанного следует, что не стоит надеяться на существование симметричных молекул H_6 , координированных атомами переход-

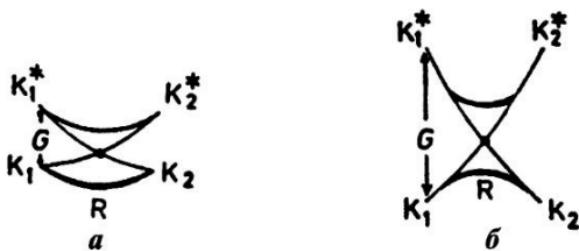


Рис. 12.2. Два возможных варианта поведения системы, показанной на рис. 12.1: *а* — если энергия B квантовомеханического резонанса больше затрат на растяжение связи, то в точке R возникает устойчивое резонансное состояние; *б* — если верно обратное, резонансное состояние является неустойчивым

ных металлов, подобно молекулам бензола или циклопентадиенила.

Конечно, такие молекулы не могут существовать. По этой же причине, т. е. из-за большой энергии связи в H_2 , не существуют линейные частицы H_3 и H_3^- . В то же время известен ион I_3^- , что безусловно связано с низкой энергией диссоциации I_2 . Существует частица H_3^+ с геометрией правильного треугольника, «изоэлектронная» $C_3H_3^+$. Кстати, было бы интересно попытаться создать молекулы типа $V(CO)_5(H_3)$ или $[V(CO)_5(H_3^+)]$ с 18 электронами на атомах металла, которые теоретически должны быть устойчивы.

При расчетах двух последних систем в табл. 12.1 учитывались наборы σ - и π -орбиталей. Знак рассчитанной энергии диссоциации $\Delta E(3X_2 \rightarrow X_6)$ согласуется с экспериментальными данными для бензола. Для N_6 это значение близко к нулю, что свидетельствует о нестабильности или очень низкой стабильности этой молекулярной структуры.

Однако сравнение величины ΔE_T для π -систем двух указанных молекул с соответствующими значениями для трех рассмотренных выше систем заставляет предполагать, что геометрически правильные структуры тоже должны быть неустойчивы. В то же время известно, что молекула бензола — правильный шестиугольник.

Этот вопрос несколько проясняют приведенные в табл. 12.2 данные работы [4]; в таблице показаны σ - и π -вклады в $\Delta E(3X_2 \rightarrow X_6)$ для ряда четырех- и шестичленных циклов. Следует отметить, что

Таблица 12.1

Расчет параметров некоторых делокализованных систем (уровень СІ^a) (энергия в кДж/моль^b)

X ₆	ΔE(3X ₂ →X ₆)	Δr/r(X ₂)	ΔE _T	D(X ₂)
H ₆	+455	34,5	1610	535 ^b
Li ₆ (π)	+115	26,6	200	55
Li ₆ (σ)	+0,2	7,0	105	45
H ₆	~0(σ+π)	7,6	410 ^c	940
C ₆ H ₆	<0(σ+π)	4,8	450 ^c	305

^aСм. гл. 5.

^bДанные из работы [4] (значения энергии приводятся с точностью 5 кДж/моль).

^cТеоретические значения. (Экспериментально измеренная энергия связи Н—Н равна 435 кДж/моль.)

^dПриведенные значения соответствуют энергии возбуждения триплетных состояний в HN=NH и H₂C=CH₂.

Таблица 12.2

Расчет энергии деформации для некоторых четырех- и шестичленных циклических структур (уровень СІ) (энергия в кДж/моль^a)

X ₆	ΔE(σ)	ΔE(π)	ΔE(полн.)	B ^b	ΔE _T
N ₆	-55	+55 ^b	0 ^b	430	410
C ₆ H ₆	-70	+40	-30	355	450
P ₆	-15	+10	-5	185	155 ^c
Si ₆ H ₆	-20	+10	-10	175	170 ^c
C ₄ H ₄	-30	+45	+15	125	415
Si ₄ H ₄	-10	+10	0	75	170

^aДанные из работы [4] (значения энергии приводятся с точностью 5 кДж/моль).

^bΔE(π)=60 кДж/моль из расчетов методом ССП без КВ. Таким образом, знак величины ΔE(полн.) зависит от методики расчета.

^cЭнергия квантовомеханического резонанса (см. рис. 12.1).

^dКонкретные значения зависят от базисного набора.

отрицательный и положительный знаки величин ΔE(σ) и ΔE(π) соответственно свидетельствуют о том, что набор σ-орбиталей всегда благоприятствует образованию правильных структур, а набор π-орбиталей — всегда препятствует. Таким образом, хотя энергия квантовомеханического резонанса, связанного с набором π-орбиталей, всегда положительна (т. е. резонанс всегда является стабилизирующим фактором), она может оказаться недостаточной для ком-

пенсации энергетических потерь при растяжении связей, которое требуется для формирования правильной геометрии.

В связи с этим интересно отметить, что симметричная структура бензола возникает из-за выигрыша в энергии, связанного с σ -набором, а не вследствие резонансной стабилизации π -связей.

Вы правы, и этот вывод представляется даже несколько странным. Заметьте, что для циклобутадиена энергетические требования нестабильного из-за (псевдо)эффекта Яна–Теллера набора π -орбиталей (различные варианты эффекта Яна–Теллера и их особенности обсуждаются далее в гл. 14) превосходят преимущества, обусловленные σ -набором для этой симметричной структуры. Для его аналога из второго периода периодической системы (соединение Si_4H_4), в котором π -эффекты проявляются слабее, ситуация иная, и расчеты предсказывают стабильность квадратной формы (в этой связи отметим, что гексагональная структура бензола нестабильна по отношению к так называемому эффекту Яна–Теллера второго порядка именно из-за слабого энергетического эффекта, связанного с π -системой).

Межатомные взаимодействия (при оценке общих преимуществ σ -набора) удобно описывать гармоническим потенциалом вида $V = 1/2kx^2$, где x – расстояние между атомами. Если чередующиеся связи X–X сжаты и растянуты (на величину Δx), то энергия взаимодействия имеет вид $V = (1/2)k(\Delta x)^2 + (1/2)k(-\Delta x)^2$ и достигает минимума в симметричной структуре при $\Delta x = 0$ (т. е. при равенстве длин всех связей). Экспериментальные данные показывают, что каркасные σ -связи удовлетворяют этому условию. Вспомним (приближенное) равенство длин связей C–C в насыщенных углеводородах.

Все сказанное звучит очень убедительно, однако полученные результаты явно должны зависеть от того, каким образом распределяются различные электронные вклады в общую энергию системы?

Совершенно верно. В описанном выше подходе, действительно, сначала необходимо решить, как разделить отталкивание между σ - и π -электронами между двумя наборами орбиталей. Выше предлагалось просто целиком относить отталкивание к каркасным σ -связям, хотя, очевидно, существуют и иные варианты. Тем не менее результаты нескольких работ в этой области демонстрируют правильность

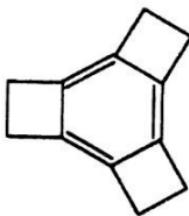


Схема 12.7

выводов в целом, хотя различия в числах возможны. Самые последние расчеты [4] показывают, что π -система бензола действительно нестабильна по отношению к деформациям, причем по тем же причинам, что и σ -система циклической структуры H_6 . Этот результат, безусловно, отражает и некоторую общую особенность, характерную для многих теоретических построений и подходов, обсуждаемых в нашей книге. Дело в том, что во многих задачах рассматриваемого типа нельзя получить строгий или однозначный ответ, поскольку многие понятия и параметры не относятся к физическим (экспериментально измеримым) величинам, т. е. не соответствуют каким-либо точно определенным квантовомеханическим операторам. К категории таких нечетко определенных параметров можно отнести множество широко используемых химических понятий (например, электроотрицательность и т. п.), что не умаляет их важности и ценности для понимания разнообразных химических явлений.

Следует ли из сказанного, что любое напряжение в молекуле бензола должно приводить к нарушения равенства длин связей $\text{C}-\text{C}$?

Да; в качестве примера можно привести показанную на схеме 12.7 молекулу [5] (с плоским кольцом и равными 120° углами CCC), в которой расстояния $\text{C}-\text{C}$ чередуются по длине: 1,44 и 1,35 Å. Впрочем, этот и подобные ему результаты дают мало информации о реально происходящих процессах.

Можно ли использовать предлагаемую электронную модель в других разделах химии?

Конечно, подобно любой другой достаточно удобной модели, она широко используется в разных задачах. Например, на ее основе в работе [6] удалось найти интересное объяснение, почему многие тригонально-бипирамидальные частицы SiX_5^- существуют как

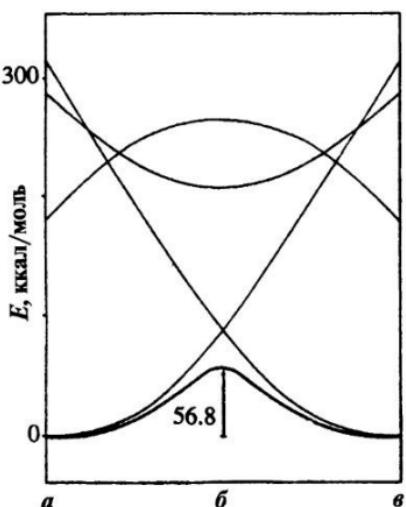


Рис. 12.3. Результаты расчета взаимодействия структур CH_5^- по механизму, показанному на рис. 12.1. Точки *a*, *b*, *c* соответствуют схеме 12.8

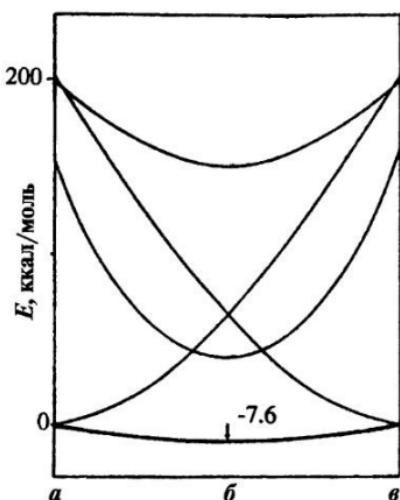


Рис. 12.4. Результаты расчета взаимодействия структур SiH_5^- по механизму, показанному на рис. 12.1. Точки *a*, *b* и *c* соответствуют схеме 12.8

устойчивые соединения, в то время как среди аналогичных CX_5^- структур почти нет стабильных соединений (указанная геометрия возникает, конечно, в переходных состояниях $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакций). Очень легко провести расчеты для аналогичных структур (CH_5^- и SiH_5^-). Результаты расчетов в упрощенном виде приведены на рис. 12.3 и 12.4, где ось абсцисс соответствует координате реакции, показанной на схеме 12.8. Расчетная энергия резонансной стабилизации для кремния значительно выше соответствующей величины для углерода, эту разницу легко объяснить меньшей потерей энергии при деформации соединения кремния. Свой вклад вносит и меньшая прочность связей Si—H по сравнению с C—H. (Участвующие

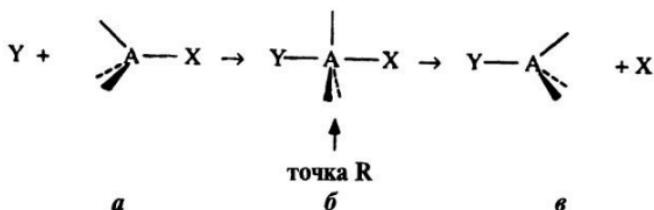


Схема 12.8

в процессе энергетические структуры выглядят сложнее [6] схемы на рис. 12.1, однако основной результат понятен.)

Эти данные позволяют также объяснить существование лишь очень небольшого числа соединений с «пятивалентным» атомом углерода (см. гл. 6). Интересно отметить, что в предлагаемой модели отсутствие валентных *d*-орбиталей углерода не является важным обстоятельством.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kekulé A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **3**, 98 (1865).
2. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell University Press (1960).
3. Например, Morrison R. T. And Boyd R. N., *Organic Chemistry*, Sixth Edition, Prentice Hall (1992), p. 500 (Есть русский перевод: Моррисон Р., Бойд Р. *Органическая химия*. М., Мир (1974)).
4. Shaik S. S. and Hiberty P. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3089 (1985); Ohanessian G., Hiberty P. C., Lefour J.-M., Flament J.-P. and Shaik S. S., *Inorg. Chem.*, **27**, 2219 (1988); Hiberty P. C., Danovich D., Shurki A. and Shaik S. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, 7760 (1995); Shaik S. S. and Bar R., *Nouv. J. Chim.*, **8**, 411 (1984).
5. Frank N. L., Baldridge K. K. and Siegal J. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **117**, 2102 (1995).
6. Sini G., Ohanessian G., Hiberty P. C. and Shaik S. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **112**, 1407 (1990).

ГЛАВА 13

КАКОВА ФИЗИЧЕСКАЯ ОСНОВА ПРАВИЛА ХЮККЕЛЯ?

Проблема зависимости относительной стабильности циклических полиенов от числа электронов в системе давно занимала ученых. В 1936 г. Эрих Хюккель предложил знаменитое правило $(4n + 2)$, которое он получил, изучая систему π -орбиталей углеродного цикла с помощью варианта метода МО, носящего его имя. Метод Хюккеля позволяет удивительно просто описывать энергетические уровни циклических систем. Энергия j -й орбитали циклической системы из N атомов равна

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos 2j\pi/N, \quad (13.1)$$

где индекс j пробегает значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ до $\pm N/2$ (для четных N) или $(N - 1)/2$ (для нечетных N). Это означает, что в системе всегда существует один уровень с минимальной энергией (равной $\alpha + 2\beta$), а все остальные уровни располагаются попарно. Помимо этого, для кольцевых структур с четным числом атомов существует также синглетный уровень с максимальной энергией ($\alpha - 2\beta$). Правило Хюккеля фактически точно отражает процесс формирования замкнутых электронных оболочек из связывающих или связывающих и несвязывающих уровней, как показано на схеме 13.1. Содержит ли это правило нечто большее?

Правило Хюккеля основано на общих концепциях квантовой механики [1], однако нельзя забывать, что оно учитывает и топологию рассматриваемых молекул, т. е. как атомы связаны друг с другом, что обусловливает вид секулярного определителя и, следовательно, положение уровней энергии (как раз поэтому, как уже отмечалось в гл. 2, теорию Хюккеля часто называют «топологической»). Этую особенность данного подхода иллюстрирует рис. 13.1. Разделим все атомы углерода, участвующие в системе π -связей, на две группы (одну из них пометим звездочкой, а другую — нет), и попробуем расположить атомы таким образом, чтобы два одинаковых (со

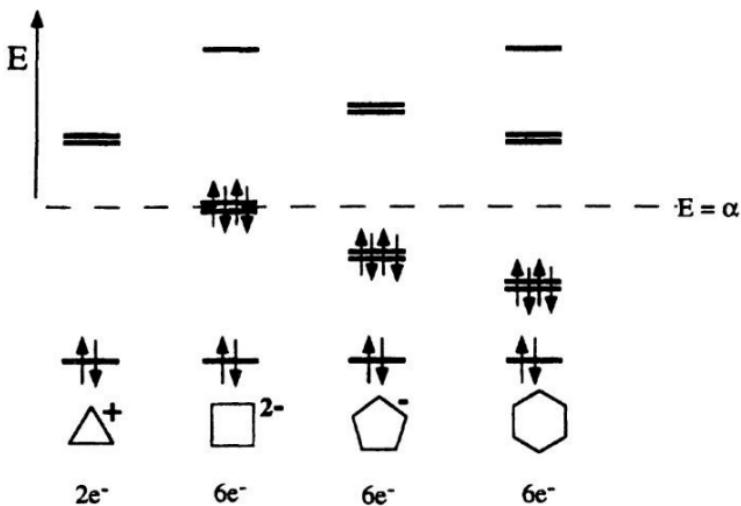


Схема 13.1



Схема 13.2



Схема 13.3

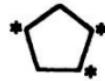


Схема 13.4

звездочкой или без) атома не располагались рядом друг с другом. В тех случаях, когда такое разделение возможно (например, для структур на схемах 13.2 и 13.3), мы будем называть молекулу альтернантным углеводородом, а в противном случае (когда такое расположение невозможно из-за способа связи атомов друг с другом, как в структуре на схеме 13.4) — неальтернантным.

Альтернантные углеводороды, в свою очередь, подразделяются на четные и нечетные в зависимости от того, одинаково ли число атомов со звездочкой и без (структуры на схемах 13.3 и 13.2, соответственно). На рис. 13.1 приведены диаграммы Хюккеля для π -уровней трех перечисленных типов углеводородов. Уровни четных альтернантных углеводородов располагаются симметрично относительно значения $E = \alpha$, а нечетные альтернантные углеводороды имеют при этом же значении $E = \alpha$ несвязывающие энергетические уровни (на рисунке показан только один из них). Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей неальтернантных углеводородов не обладают зеркальной симметрией относительно значения $E = \alpha$. Для описания структур каркасных и кластерных молекул, рассмотренных в гл. 11,

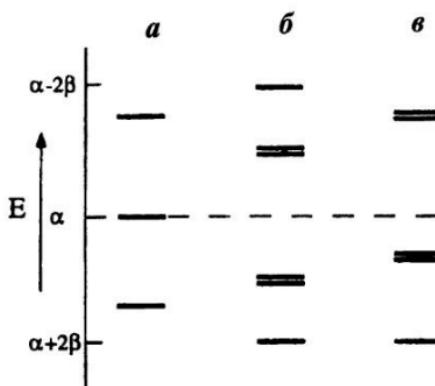


Рис. 13.1. Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей Хюккеля для нечетных (*а*), четных (*б*) альтернантных и неальтернантных (*в*) углеводородов (структуры 13.2, 13.3 и 13.4 соответственно)

используют трехмерный вариант теории Хюккеля. Следует отметить, что раньше теоретиков мало интересовали топологические задачи описываемого типа (основное внимание они уделяли теории графов и свойствам связности атомарных структур, а не детальному описанию уровней энергии), однако последние результаты по электронным структурам (в том числе обсуждаемые в данной книге) доказывают важность и необходимость использования топологических методов и учета симметрии в этой области химии.

Существует ли интуитивный или просто наглядный способ понимания «топологической» сущности предлагаемой теории?

Для понимания идей описываемого подхода полезно вновь обратиться к концепции моментов электронной плотности состояний [2, 3], которая уже упоминалась в гл. 5. Момент *n*-го порядка набора энергетических уровней $\{E_i\}$ определяется выражением

$$\mu_n = \sum_i E_i^n. \quad (13.2)$$

Его удобно записать через интегралы H_{ij} , т. е. параметры β модели Хюккеля, введенные при решении задачи об орбиталях в начале книги (см. гл. 2). Момент *n*-ого порядка электронной плотности состояний представляет собой след матрицы (обозначаемый Tr), т. е. сумму диагональных элементов H_n гамильтоновой матрицы

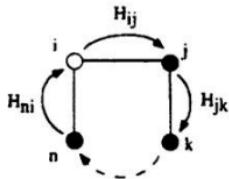


Схема 13.5

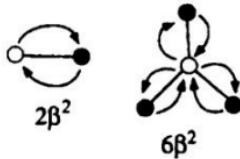


Схема 13.6

\mathbf{H} , задаваемой уравнением (2.5). В этом можно убедиться непосредственно: поскольку матрица \mathbf{H} является эрмитовой, то существует некоторая унитарная матрица S такая, что матрица $S^{-1}\mathbf{H}S$ является диагональной, причем ее диагональные элементы соответствуют собственным значениям (или энергиям орбиталей) матрицы \mathbf{H} . Поскольку $\text{Tr}(\mathbf{H}_n) = \text{Tr}(S^{-1}\mathbf{H}S)$, а диагональные члены матрицы $S^{-1}\mathbf{H}S$ равны E_i , то $\sum_i E_i^n = \text{Tr}(\mathbf{H}_n)$. Величину $\text{Tr}(\mathbf{H}_n)$ можно записать через интегралы H_{ij} , что позволяет получить очень интересные геометрические представления величин μ_n . Как видно из уравнения (13.1), n -й момент — это взвешенная по состояниям сумма всех замкнутых «маршрутов» вдоль разрешенных орбиталей:

$$\mu_n = \sum_{\text{по маршрутам длиной } n} H_{ij} H_{jk} \dots H_{ni}. \quad (13.3)$$

Такое «топологическое» решение, схематически показанное на схеме 13.5, позволяет установить весьма полезную зависимость между функцией электронных энергетических уровней μ_n и геометрией молекулы через связность орбиталей рассматриваемой системы.

Отметьте также, что функции μ_n строятся из вкладов тех маршрутов, которые связывают атомы с неравными нулю значениями H_{ij} , т. е. те атомы, из которых построен σ -каркас в модели Хюкеля. Первый момент равен сумме «блужданий на месте», т. е. складывается из значений H_{ii} или α . Для простоты изложения мы можем положить эти члены равными нулю, поскольку они действительно соответствуют «нулю по шкале энергий». При таком упрощенном подходе второй момент μ_2 , определяемый уравнением (13.4), представляет собой сумму квадратов интегралов взаимодействия, связывающих

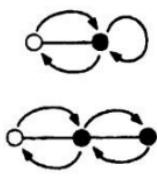


Схема 13.7

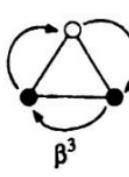
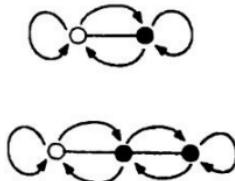


Схема 13.8

заданную орбиталь (*i*) со всеми соседними (*j*), как показано на схеме 13.6:

$$\mu_2 = \sum H_{ij} H_{ji} = \sum H_{ij}^2. \quad (13.4)$$

Таким образом, второй момент может служить мерой прочности координации данного атома.

Следует ли из сказанного, что моменты более высоких порядков аналогично описывают влияние более удаленных атомов или, образно говоря, электронную «чувствительность» атома к такому соседству?

Именно эта ситуация представлена на схемах 13.7 и 13.8. Ниже будет показано, что третий и четвертый моменты (связанные с замкнутыми маршрутами по орбитальной структуре), несут информацию о разности электроотрицательностей атомов, расположенных на противоположных концах химической связи и о вкладе колышевых структур разных размеров. Например, четырехчленный цикл дает вклад в четвертый момент благодаря замкнутому маршруту вокруг цикла (схема 13.8), а незамкнутая четырехатомная структура такого вклада не дает. В общем случае, конечно, взаимное влияние атомов должно уменьшаться с увеличением расстояния между ними, так что моменты высокого порядка играют незначительную роль.

Описанная модель позволяет приступить к анализу циклических структур разного размера [2, 3]. Рассматривая разность их энергий как функцию числа электронов, мы фактически приходим к анализу самого правила Хюккеля. На рис. 13.2 приведены расчеты по методу Хюккеля разности энергий циклических структур (двух шестичленных и *p* 12/*p*-членных) в зависимости от числа электронов. В качестве переменной по оси *x* могут выступать два параметра:



Рис. 13.2. Расчеты по методу Хюккеля разности энергий циклических структур (двух шестичленных и $p 12/p$ -членных) в зависимости от числа электронов. В качестве переменной по оси абсцисс можно рассматривать как число учитываемых $p\pi$ -электронов, так и орбитальную заселенность x ($0 < x < 1$)

число $p\pi$ -электронов (которые учитываются моделью) или, в более общем виде, орбитальная заселенность x ($0 < x < 1$).

Мне кажется, что вы подобрали эти структуры специально, поскольку в гл. 5 уже отмечалась важность постоянства второго момента, так что в данном случае мы говорим о разности энергий между системами, в которых совпадают значения локальных координационных чисел.

Конечно, эти структуры сравниваются не случайно, причем при анализе данных рис. 13.2 следует обратить внимание еще на два важных обстоятельства. Во-первых, амплитуды уменьшаются при переходе от трехчленной структуры к четырехчленной, что легко объясняется приведенными выше соображениями относительно роли окружения. Действительно, наиболее сильным является воздействие ближайших атомов. Сравнивая p -членное кольцо с шестичленным (при $p < 6$), легко убедиться, что различие в маршрутах вдоль связей возникает уже при рассмотрении самого первого замкнутого маршрута (первый момент), т. е. просто маршрута длиной в p шагов вокруг кольца, от первого атома до p -го, как показано на схеме 13.8 для трех- и четырехчленных циклов. В терминологии моментов зависимости на рис. 13.2, снабженные значками треугольника и квадрата, относятся к третьему и четвертому моментам соответственно. Еще один важный результат состоит в том, что число узлов на кривых (включая узлы при $x = 0$ и 1) равно порядку первого несоизмеримого при сравнении структур момента. Именно структура с наибольшим

моментом (т. е. с наибольшим числом маршрутов) является более стабильной с самого начала процесса заполнения орбиталей.

Фактически мы получили очень интересный результат, относящийся к топологии молекулы, так как обнаружилось, что форма и амплитуда кривых, соответствующих разности энергии двух структур $\Delta E(x)$, весьма простым образом зависит от способа соединения атомов друг с другом. Связность атомов в структурах определяет возможные маршруты по орбиталям и, следовательно, общую картину расположения энергетических уровней через набор соответствующих моментов.

Следовательно, информация о замкнутых маршрутах по орбиталям вдоль кольцевых структур позволяет нам судить о стабильности циклов различных размеров?

Именно в этом заключается идея развивающегося подхода. Кстати, из данных рис. 13.2 можно извлечь и дополнительную информацию, относящуюся к правилу Хюккеля. Напомним, что мы сравниваем энергию двух шести- и $p\ 12/p$ -членных циклов. Трехчленные циклы наиболее устойчивы при небольшом числе электронов, причем пик устойчивости приходится на восемь электронов ($x = 0,33$) или $8/4 = 2$ электрона на один трехчленный цикл, что точно соответствует количеству электронов по правилу Хюккеля, согласно которому π -система должна состоять из $(2n + 1)$ электронных пар (в рассматриваемом случае $n = 0$). Для четырехчленных циклов существуют две области устойчивости (при значениях $x = 0,25$ и $0,75$), соответствующие 6 и 18 электронам, т. е. двум и шести электронам на один четырехчленный цикл, что вновь совпадает с количеством электронов по правилу Хюккеля при $n = 0$ и 1 . Эти расчеты демонстрируют более высокую устойчивость циклических структур (по сравнению с незамкнутыми, которые в данном случае моделируются двумя шестичленными циклами), однако имеют более общее значение, поскольку они позволяют связать стабильность соединений с конкретными структурными факторами, используя очень обобщенные представления электронной теории. При малом числе электронов (особенно при заполнении на одну треть) трехчленные циклы очень устойчивы, о чем и свидетельствует амплитуда кривой на рис. 13.2. При заполнении электронных состояний наполовину устойчивыми становятся шестичленные циклы, а при дальнейшем увеличении числа электронов (особенно при заполнении на три четверти) — четырехчленные. На рис. 13.3 приведены результаты аналогичных расчетов при более общей постановке такой же

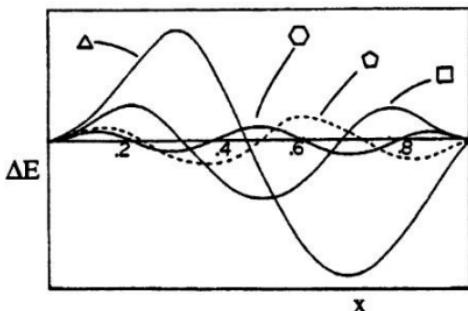


Рис. 13.3. Типичные зависимости $\Delta E(x)$, где x — степень заполнения орбиталей в молекулах или зон в твердых телах. Представленные кривые соответствуют расчету разности энергий двух структур, для которых первым несоизмеримым моментом является m -й ($m = 3 - 6$)

задачи [2]. На рисунке видны три области устойчивости шестичленных циклов (при $x = 0,167; 0,5$ и $0,833$), что соответствует двум, шести и десяти электронам на один цикл по правилу Хюккеля (при $n = 0, 1$ и 2).

Мне кажется, что рассматриваемые вопросы имеют значительно более широкий смысл и область приложения, чем само правило Хюккеля. До сих пор мы рассматривали лишь молекулы с $p\pi$ -орбиталами в циклических углеводородах, но очевидно, что предлагаемый метод моментов может быть с успехом применен и для других орбиталей в других разделах химии.

Конечно, метод имеет очень широкую область применения. Например, многие соединения других классов (каркасные соединения, кластерные бораны, металлокластеры и т. д.), считающиеся, зачастую неверно, электронодефицитными, построены из трехчленных циклов (см. гл. 11). Безусловно, рассматриваемая теория имеет прямое отношение к таким соединениям, так как им соответствуют значения $x \ll 0,5$, и они являются «дефицитными». Кроме того, можно вспомнить форму кривых разности энергий для плотноупакованных кристаллических структур лития и бериллия, которые состоят из атомов и в то же время трехчленных циклов (кривые на рис. 5.6). Эти структуры содержат больше трехчленных циклов, чем ромбоэдрическая структура бора R-12, с которой мы их сравнивали в конце гл. 5. При переходе от трех электронов на атом к заполнению орбиталей наполовину становятся наиболее устойчивыми структуры алмаза и графита, образованные шестичленными циклами.

Еще одну интересную закономерность, подчеркивающую важность и многозначность обсуждаемых идей, можно отметить для тяжелых элементов в правой части периодической системы (в ряду Tl—Po). Как показано на рис. 13.4, Tl и Pb образуют плотноупакованные структуры с преобладанием трехчленных циклов. Такие структуры, в соответствии с изложенным выше, можно рассматри-

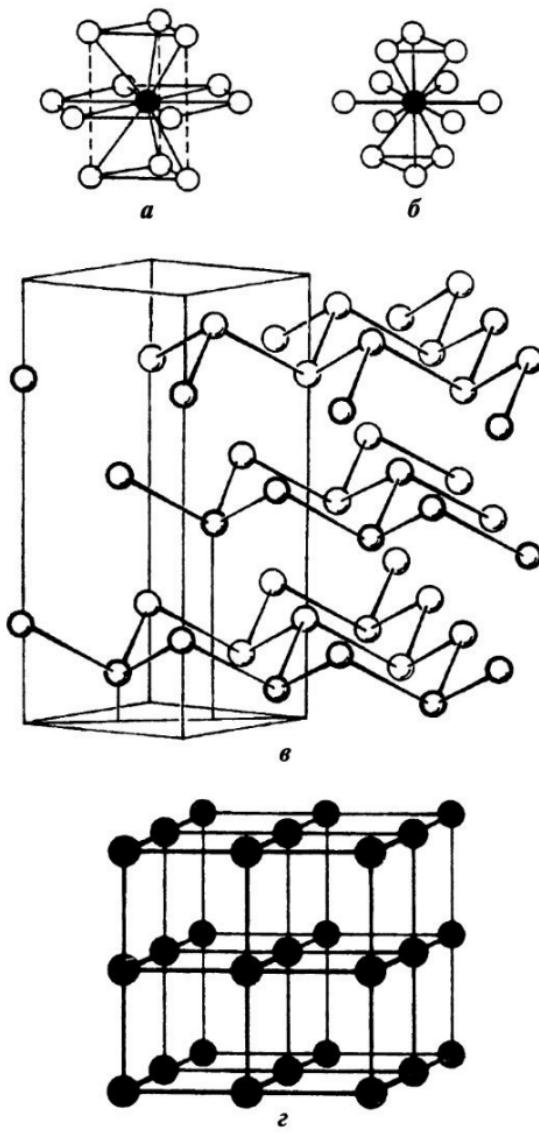


Рис. 13.4. Кристаллические структуры, образуемые элементами в ряду Tl-Po: а — гексагональная плотнейшая упаковка (Tl); б — кубическая плотнейшая упаковка (Pb); в — структура α -мышьяка (Bi); г — простая кубическая упаковка (Po)

кованные структуры с преобладанием трехчленных циклов. Такие структуры, в соответствии с изложенным выше, можно рассматри-

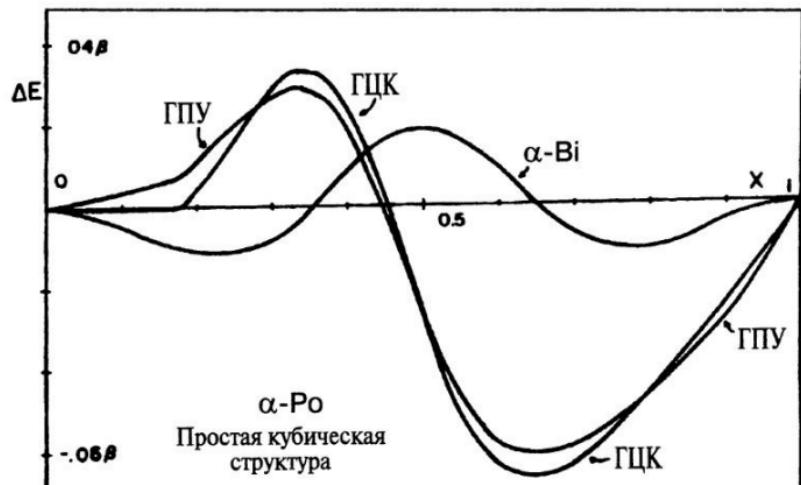


Рис. 13.5. Кривые разности энергий структур для элементов в ряду Tl-Po относительно простой кубической структуры Ro. ГЦК — гранецентрированная кубическая упаковка, ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка

вать просто как плотнейшую упаковку трехчленных циклов. Висмут имеет структуру α -мышьяка и не содержит циклов с числом атомов меньше шести, в то время как полоний (содержащий четырехчленные циклы) образует простую кубическую решетку. На рис. 13.5 представлены результаты расчетов, позволяющие связать число электронов со структурой. Поскольку для элементов нижней части периодической системы электронную пару $6s^2$ часто считают инертной, расчеты относятся только к бр-орбиталям. Легко заметить, что устойчивость образуемых структур действительно подтверждается расчетами, а форма кривых разности энергий полностью соответствует размерам самых малых циклов, входящих в структуры.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. Изучение кривых разности энергий двух структур во всем диапазоне возможных значений электронной заселенности представляет собой гораздо более интересную и важную задачу, чем определение разности энергий (этих же структур) при некотором конкретном числе электронов. Мы должны, в первую очередь, изучать характеристики протяженных структур, особенно содержащих циклы разных размеров (трех-, четырех- и шестичленные), а не увлекаться проблемами локальной координации атомов.

Вы правы, но необходимо учитывать, что поведение многих таких систем очень сложное. Если некоторые важные наборы орбиталей (например, π - и σ -наборы) перекрываются по энергии, то кривые $\Delta E(x)$ очень трудно «рассортовать» и проанализировать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Streitweiser A., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons (1961).
2. Lee S., *Accts. Chem. Res.*, **24**, 249 (1991).
3. Burdett J. K., *Structure and Bonding*, **63**, 30 (1987).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Coulson C. A. and Longuet-Higgins H. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A191**, 39 (1947), **A192**, 16 (1947), **193**, 447, 456 (1948).

Heilbronner E. and Bock H., *The HMO Model and its Applications*, John Wiley & Sons (1976).

Hückel E., *Z. Phys.*, **70**, 204 (1931).

McGlynn S. P., Vanquickenborne L. G., Kinoshita M. and Carroll G. G., *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holt, Rheinhart and Winston (1972).

Streitweiser A., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons (1961).

Yates K., *Hückel Molecular Orbital Theory*, Academic Press (1978).

НЕ ОБМАНЧИВА ЛИ ВНЕШНЯЯ ПРОСТОТА ЭФФЕКТА ЯНА—ТЕЛЛЕРА?

Теорема Яна—Теллера утверждает, что вырожденные электронные состояния нелинейных молекул неустойчивы по отношению к деформациям геометрической структуры, снимающим это вырождение. Классическим примером молекул с неустойчивостью по Яну—Теллеру в неорганической химии служат октаэдрические соединения Cu(II). Например, известно, что атом меди имеет «искаженное» или деформированное окружение в соединениях CuBr_2 и $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (схемы 14.1 и 14.2 соответственно),

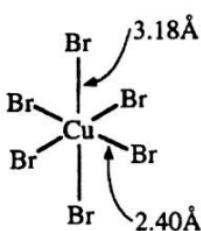


Схема 14.1

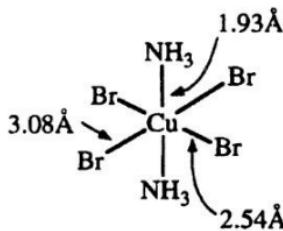


Схема 14.2

однако во втором случае локальная симметрия далека от O_h , вследствие чего все длины связей близки к своим «нормальным» значениям и в структуре не возникают никакие вырожденные электронные состояния (за исключением, естественно, случайных ситуаций).

В органической химии примером нестабильности по Яну—Теллеру служит молекула циклобутадиена, имеющая два электрона на дважды вырожденной орбитали, причем очень интересно, что при оценке симметрии электронных состояний, требуемых этой

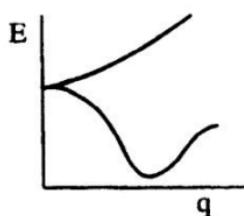


Рис. 14.1. Схематическое представление поведения системы при искажении (первого порядка) Яна—Теллера. Деформация вдоль координаты q расщепляет по энергии вырожденное электронное состояние, соответствующее положению $q=0$. Нижняя ветвь при этом имеет минимум в положении, удаленном от геометрически симметричной позиции (т. е. положения с $q=0$)

конфигураций, выясняется, что ни одно из них не является вырожденным. Это заставляет нас задуматься о том, что теорема Яна—Теллера в действительности имеет значительно более глубокий смысл, чем это представляется на первый взгляд.

Сейчас уже стало совершенно очевидным, что многие структурные искажения, причисляемые к «искажениям Яна—Теллера», на самом деле могут иметь совершенно иные обоснования, чем те, которые Ян и Теллер использовали в своей исходной модели [1], хотя некоторые общие закономерности прослеживаются достаточно четко. Схематически общее поведение систем при эффекте Яна—Теллера показано на рис. 14.1. При деформации (по координате q) вырожденное электронное состояние расщепляется по энергии таким образом, что нижняя ветвь кривой может иметь минимум, расположенный достаточно далеко от геометрически симметричного положения при $q = 0$. Следует особо подчеркнуть, что вообще необходимо всегда с осторожностью относиться к результатам, полученным из соображений симметрии, и помнить, что выводы из таких результатов не могут непосредственно «предсказывать» энергетику процессов и состояний. По этой же причине не следует сразу относить любые искажения молекулярной структуры к деформациям Яна—Теллера. Например, все молекулы в ряду $MX_3(NMe_3)_2$ ($M = Ti, V, Cr$; X — галогенид) имеют геометрию тригональной бипирамиды и все искаженные, причем степень искажения увеличивается в ряду $V < Ti < Cr$. Традиционный метод идентификации ян-теллеровских систем состоит в изучении асимметричного заполнения вырожденных орбиталей. Из схемы 14.3 видно, что электронное состояние ванадиевого комплекса позволяет исключить возможность его искажения по

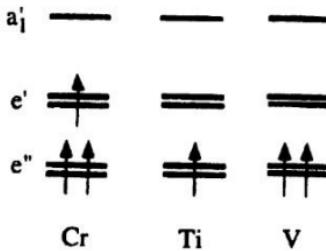


Схема 14.3

Яну — Теллеру, в то время как два других комплекса допускают такую возможность. При этом комплекс хрома является более деформируемым, чем комплекс титана, поскольку для $M = Cr$ орбитальное вырождение связано с σ -набором, а не с электронно более слабым π -набором (в случае $M = Ti$). Наименьшая деформация в случае $M = V$, возможно, связана с взаимодействиями, которые обычно объединяют названием «эффект кристаллической упаковки». Все такие искажения можно считать следствием упаковки достаточно «гибких» молекул внутри кристаллических решеток твердых тел.

Для понимания деталей молекулярной геометрии в рассматриваемых системах давайте еще раз обсудим те соображения симметрии, которыми пользовались Ян и Теллер, и попробуем обобщить и проанализировать возможности их применения. Прежде всего отметим, что на самом деле существуют три разных типа искажений, связанных с обсуждаемой теоремой и относящихся к трем явно различным электронным ситуациям (так что следует говорить об искажениях Яна—Теллера первого и второго порядка, а также о связанных с псевдоэффектом Яна—Теллера). К сожалению, терминология в этой области была нечеткой с самого начала, вследствие чего очень часто два последних эффекта объединяют под общим названием псевдоэффекта Яна—Теллера, забывая о существенных различиях в физических механизмах этих явлений. Все три эффекта математически очень четко описываются в рамках единой теории возмущений. Раскладывая функцию $E_0(q)$ (электронная энергия) в степенной ряд [2, 3, 4] по переменной q (координата или смещение), можно получить:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(q) &= \mathcal{H}^0(0) + (\partial\mathcal{H}/\partial q)_0 q + (1/2)(\partial^2\mathcal{H}/\partial q^2)_0 q^2 + \dots \\ E_0(q) &= E_0^0(0) + E_0^1(q) + E_0^2(q) + \dots \end{aligned} \quad (14.1)$$

Возмущение, с точностью до членов порядка q^2 , равно $\mathcal{H}' = (\partial\mathcal{H}/\partial q)_0 q + (1/2)(\partial^2\mathcal{H}/\partial q^2)_0 q^2$, вследствие чего (при сохранении членов со степенью не выше q^2) поправка первого порядка к энергии имеет вид

$$E_0^1(q) = \langle 0 | \mathcal{H}' | 0 \rangle = |\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | 0 \rangle| q + (1/2)[\langle 0 | \partial^2\mathcal{H}/\partial q^2 | 0 \rangle] q^2, \quad (14.2)$$

а второго порядка

$$E_0^2(q) = \sum_j' [|\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | j \rangle|^2 / (E_j(0) - E_0(0))] q^2 + \dots \quad (14.3)$$

Сохраняя члены с q и q^2 , можно получить для энергии основного электронного состояния $|0\rangle$ выражение

$$\begin{aligned} &= E_0^0(0) + |\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | 0 \rangle| q + [(1/2)\langle 0 | \partial^2\mathcal{H}/\partial q^2 | 0 \rangle \\ &- \sum_j' |\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | j \rangle|^2 / (E_j(0) - E_0(0))] q^2 + \dots \end{aligned} \quad (14.4)$$

Сложный вид разложения (14.4) не должен беспокоить читателя, поскольку для рассматриваемой задачи особую роль играют лишь соображения симметрии получаемых выражений. Величина $E_0^0(0)$ соответствует нулевой энергии деформаций (т. е. неискаженному состоянию) и может быть опущена, так как нас интересует только изменение энергии системы при отклонениях от исходной геометрической формы ($q = 0$), вследствие чего рассмотрение начинается с члена первого порядка по q , величины $E_0^1(q) = \langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | 0 \rangle$.

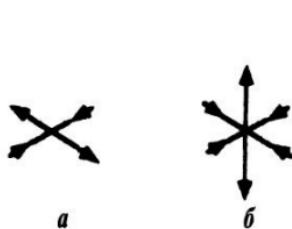
Еще Ян и Теллер отмечали: чтобы значения $\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | 0 \rangle$ были не равны нулю, тип симметрии Γ_q , соответствующий переменной q , должен принадлежать к классу прямых произведений типа симметрии Γ_0 , соответствующего $|0\rangle$ (так как оператор Гамильтона является полносимметричным).

На основе общего анализа многих точечных групп Ян и Теллер показали, что приведенное утверждение справедливо лишь для вырожденных электронных состояний нелинейных молекул. Обычная формулировка теоремы сводится к утверждению, что вырождение орбитальных электронных состояний структуры снимается при ее искажении. При этом термин «орбитально вырожденные состояния» подразумевает, что вырождение не связано со спином. Симметрия Γ_0 , соответствующая квантовому состоянию $|0\rangle$, определяет идентичность переменной q («активной моды по Яну–Теллеру»), поскольку если Γ_0 задана, то Γ_q определяется автоматически при условии,

что $\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | \rangle$ не равен нулю. Для состояния E_g октаэдрической молекулы (принадлежащей точечной группе O_h) прямое симметричное произведение $\Gamma_0(e_g)$ равно сумме $a_{1g} + e_g$, вследствие чего при неравных нулю $\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | \rangle$ должно выполняться условие $\Gamma_q = a_{1g} + e_g$. Движение с симметрией a_{1g} не может приводить к снятию указанных типов вырождения (это полносимметричная мода колебаний), а симметрии e_g — может. Таким образом, мода активна по Яну—Теллеру, имеет симметрию e_g , $\langle 0 | \partial\mathcal{H}/\partial q | \rangle$ не равен нулю по симметрии (о его величине теория ничего не говорит) и существует «движущая сила», изменяющая исходную геометрию системы (при значении $q = 0$). Это и есть теорема Яна—Теллера первого порядка. Если состояние $|0\rangle$ не является вырожденным (состояние А или В), то Γ_q всегда содержит лишь полносимметричное представление ($a \otimes a = a_1$, $b \otimes b = a_1$) и молекула устойчива (напомним, что в данном случае речь идет об устойчивости только по эффекту Яну—Теллера первого порядка).

Наиболее известными примерами неорганических молекул с неустойчивостью первого порядка по Яну—Теллеру являются октаэдрические соединения переходных металлов типа MX_6 с низкоспиновыми конфигурациями d^7 , d^8 или d^9 (обычно искажения для низкоспинового состояния d^8 не рассматриваются как искажения Яна—Теллера, но я убежден, что это неправильно). Вырожденным электронным состояниям ${}^2E_g(e_g^1)$, ${}^1E_g(e_g^2)$ и ${}^2E_g(e_g^3)$ во всех случаях соответствуют искажения координаты симметрии e_g .

Две компоненты искажающего движения с такой симметрией показаны на схеме 14.4. В этом случае можно говорить о нестабильности первого порядка по Яну—Теллеру для октаэдрических комплексов Cu(II) или низкоспиновых комплексов Ni(II) с локальной стехиometriей MX_6 , в результате которой структура молекул искажается. Во многих случаях наблюдаются структуры типа 14.1 (с четырьмя короткими и двумя длинными *транс*-связями Cu—X), а иногда плоская квадратная геометрия, когда два *транс*-лиганда полностью «теряются» (схема 14.5). За очень редкими исключениями все низкоспиновые d^8 -комpleксы плоско-квадратные (что, возможно, связано с наличием более мощных движущих сил для потери лиганда, чем в случае комплексов d^9), т. е. искажение молекул действительно протекает в соответствии с принципами симметрии, заложенными в основу описываемого подхода. Впрочем, случай



октаэдрических комплексов d^8 требует особого рассмотрения, и мы еще вернемся к нему позднее.

А что говорит теорема Яна—Теллера о величине искажений?

Напомним, что до сих пор речь шла только о чисто качественных результатах, поскольку (как уже подчеркивалось выше) теорема не содержит никаких утверждений относительно конкретных значений рассматриваемых энергетических термов. Она описывает лишь установление некоторого равновесия между энергетическими предпочтениями валентных орбиталей, которые приводят к электронному вырождению (и тем самым способствуют геометрической неустойчивости), и заполненных более низких орбиталей, что уже обсуждалось в гл. 12.

А что происходит, если энергия искажения мала?

Все зависит от того, что подразумевать под словом «мала», однако известно, что, если энергия Яна—Теллера порядка kT (где T — температура), вместо статического искажения наблюдается динамический эффект, при котором молекула испытывает колебания с большой амплитудой относительно высокосимметричной структуры. Такие ситуации постоянно возникают в системах, где в ян-теллеровскую нестабильность вовлекаются несвязывающие орбитали или орбитали, участвующие слабых π -взаимодействиях с лигандаами. В качестве примера можно привести молекулу $V(CO)_6$ с конфигурацией (t_{2g}^5). Статические искажения Яна—Теллера наблюдаются в том случае, если участвующие в них молекулярные орбитали являются энергетически важными (например, это могут быть орбитали, ответственные за σ -взаимодействия между атомом металла и лигандром). Как мы уже говорили, энергия ян-теллеровских искажений должна преодолевать общие силы «консервативного» типа, связанные

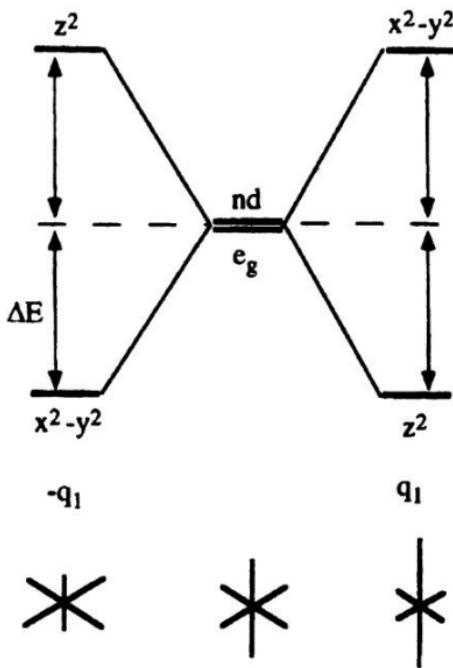


Рис. 14.2. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для искаженной (q_1) схемы 14.1 и для одной из противоположных фаз

с заполненными орбиталями и обычно приводящие к симметричной геометрии. При этом в рамках простой рассматриваемой модели возникает ряд проблем; например, разделение электронного и ядерного движений (приближение Борна – Оппенгеймера) при движении молекулы через эти высокосимметричные точки с вырожденными электронными состояниями.

Как проявляются искажения с точки зрения молекулярных орбиталей?

На рис. 14.2 приведена диаграмма молекулярных орбиталей для искаженной схемы 14.1 и для одной из противоположных фаз, а на схеме 14.6 показано «исчезновение» вырожденного электронного состояния при искажении d^9 -конфигурации. Диаграмма на рис. 14.2 показывает, как идентичность нижнего энергетического состояния определяется фазой смещения посредством соответствующего расположения уровней. Октаэдрическая система d^{10} представляет собой замкнутую электронную оболочку, поэтому ее основным состоянием является ${}^1A_{1g}$. Как видно из рисунка, эффект Яна–Теллера первого

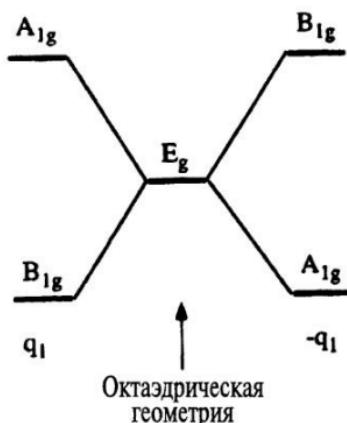


Схема 14.6

порядка не дает никакого выигрыша в энергии, что вытекает также из общих соображений о симметрии рассматриваемой системы. Действительно, мода Яна—Теллера первого порядка (смещение q) для основного состояния ${}^1A_{1g}$ имеет симметрию a_{1g} , поэтому такое смещение не изменяет точечной группы системы. Следовательно, такие частицы (например, октаэдрическая система для Hg(II) и т. п.) устойчивы или неактивны относительно эффекта Яна—Теллера первого порядка.

Каким образом орбитальная картина может быть использована для описания упоминавшихся выше систем d^8 ? Этот вопрос возникает в связи с тем, что основным состоянием многих молекул (таких, как $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и т. п.) является устойчивая по Яну—Теллеру октаэдрическая высокоспиновая форма ${}^3A_{2g}$, а не плоско-квадратная низкоспиновая структура. По-видимому, проблема сводится к установлению равновесия между двумя процессами — стабилизирующими эффектом орбиталей (и их электронов) в низкоспиновом состоянии и энергетическиdestабилизирующими спариванием электронов.

Вы правы; на рис. 14.3 показаны две возможные ситуации. Рис. 14.3, *a* соответствует случаю, когда электрон-электронные взаимодействия достаточно сильные и/или орбитальные движущие силы (связанные с искажением в сторону плоско-квадратной конфигурации) достаточно слабые. Такое соотношение обычно характерно для атомов первого ряда переходных элементов с лигандами слабого

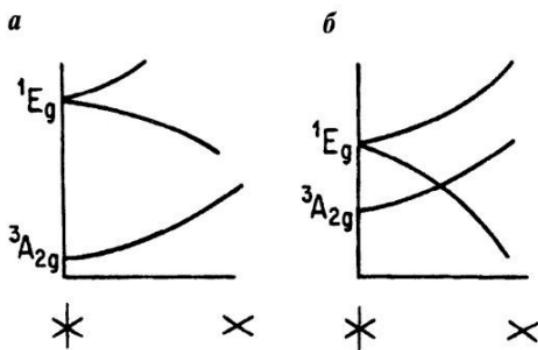


Рис. 14.3. Изменение энергии и состояния орбиталей при переходе от октаэдрической формы к плоско-квадратной для конфигурации d^8 : *а* – разность энергий ${}^3A_{2g} - {}^1E_g$ в исходной октаэдрической форме велика, поэтому движущая сила преобразования орбиталей (октаэдрическая структура \rightarrow плоско-квадратная структура) слабая; *б* – разность ${}^3A_{2g} - {}^1E_g$ в исходной октаэдрической форме мала, вследствие чего движущая сила преобразования орбиталей (октаэдрическая структура \rightarrow плоско-квадратная структура) велика

поля. В показанной октаэдрической структуре (с сильными электрон-электронными взаимодействиями) разность энергий между состояниями ${}^3A_{2g}$ и 1E_g очень велика, в результате в системе может возникнуть только высокоспиновый октаэдрический комплекс. На рис. 14.3, б показана противоположная ситуация (соответствующая обычно атомам переходных металлов второго или третьего рядов), при которой разность ${}^3A_{2g} - {}^1E_g$ мала, вследствие чего возникает плоско-квадратная структура. Таким образом, наши представления о нестабильности ян-теллеровских d^8 -состояний являются ограниченными и нуждаются в дополнительном рассмотрении.

А что можно сказать о члене второго порядка в уравнении (14.4)?

Поправка второго порядка к энергии $E_0^2(q)$ складывается из двух членов, а зависимость от q^2 означает, что ее следует рассматривать в качестве записи проявления закона Гука с соответствующей силовой постоянной. Первый член $\langle 0 | \partial^2 \mathcal{H} / \partial q^2 | 0 \rangle$ положительный и его можно считать силовой постоянной для движения ядер в электронном состоянии $|0\rangle$, т. е. при распределении электронных зарядов в исходной, неискаженной структуре ($q = 0$). Второй член $\sum_j' |\langle 0 | \partial \mathcal{H} / \partial q | j \rangle|^2 / (E_j(0) - E_0(0))$, возникающий в качестве поправки

второго порядка теории возмущений, всегда выступает как стабилизирующий фактор и может быть приписан изменению энергии при релаксации исходного зарядового распределения при движении по координате q . Знак величины $E_0^2(q)$, как и в случае описанного выше эффекта первого порядка, определяется соотношением двух этих членов. Положительное значение $E_0^2(q)$ означает, что молекула устойчива и может колебаться относительно равновесного положения $q = 0$, а отрицательное соответствует искажению структуры по координате q . Наибольший вклад в сумму членов второго порядка вносят электронные состояния, лежащие вблизи основного, поскольку именно они имеют больший статистический вес в сумме и сильнее зависят от разности $[E_j(0) - E_0(0)]$, которая стоит в знаменателе.

Однако если одно из этих низкоэнергетических состояний $|j\rangle$ будет обладать правильной симметрией (т. е. $\Gamma_q = \Gamma_0 \otimes \Gamma_j$), то первый член в рассматриваемой сумме будет давать настолько большой вклад в энергию, что величина $E_0^2(q)$ может стать отрицательной; в этом случае исходная геометрия молекулы значительно исказится.

Конечно, и этот результат фактически означает существование еще двух явлений (получивших название псевдоэффекта Яна—Теллера и эффекта Яна—Теллера второго порядка), рассмотрению которых и посвящена оставшаяся часть этой главы. Выше при обсуждении эффекта Яна—Теллера первого порядка мы уже отмечали, что для возникновения электронной неустойчивости очень важно наличие вырожденного электронного состояния, и приводили в качестве примеров 2E_g -состояние октаэдрического Cu(II) или 1E_g -состояние низкоспинового октаэдрического Ni(II) с d^8 -конфигурацией. Эти два состояния обладают электронными конфигурациями e_g^3 и e_g^2 соответственно и имеют асимметричную заселенность вырожденных орбиталей. Однако, как вы заметили ранее, вырожденное электронное состояние не может возникнуть из e_g^2 -конфигурации плоско-квадратного циклобутадиена. На схеме 14.7 показаны три синглетных состояния $^1B_{2g}$, $^1A_{1g}$ и $^1B_{1g}$ (перечисленных в порядке возрастания энергии), возникающих из симметрического прямого произведения e_g . Эффект Яна—Теллера первого порядка равен нулю, поскольку ни одно из этих состояний не является вырожденным. Этот результат является важнейшим для всех молекул, принадлежащих к точечным группам D_{4h} и D_{8h} , однако ясно, что член второго порядка по симметрии при этом не равен нулю. Действительно, если мы

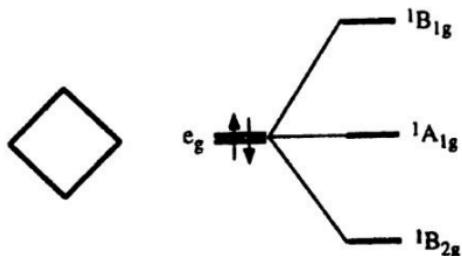


Схема 14.7



Схема 14.8

введем обозначения $|0\rangle = ^1\text{B}_{2g}$ и $|j\rangle = ^1\text{A}_{1g}$, то для симметрии моды псевдоэффекта Яна—Теллера получим $\Gamma_q = b_{2g}$. Такое движение (см. схему 14.8) преобразует квадратную структуру в прямоугольную. Это искажение, возникающее благодаря существованию близких невырожденных состояний (которые, однако, сами возникают из-за асимметричного заполнения вырожденных орбиталей), называют искажением в результате псевдоэффекта Яна—Теллера.

Но ведь можно представить и ситуацию, когда близкие по энергии состояния возникают из разных электронных конфигураций?

Искажения, которые мы формально относим к эффекту Яна—Теллера второго порядка, тоже могут возникать из-за того, что член второго порядка не равен нулю. В рассматриваемой ситуации, однако, заселенность орбиталей не связана с вырожденными уровнями и поэтому заведомо не создает вырожденного электронного состояния. Этот случай скорее соответствует ян-теллеровским искажениям псевдооктаэдрических комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с различающимися лигандами (CuX_4X_2), которые мы уже упоминали выше (схема 14.2). При этом точечная группа недеформированной молекулы понижается с O_h до D_{4h} , а дважды вырожденный уровень e_g расщепляется на два, в результате чего возникают состояния $^2\text{A}_{1g}$ и $^2\text{B}_{1g}$ (показанные слева на схеме 14.9). Эта мода эффекта Яна—Теллера второго порядка обладает симметрией $a_{1g} \otimes b_{1g} = b_{1g}$, что и приводит к наблюдаемому искажению структуры молекулы. Таким образом, возможность деформаций вытекает из самой общей трактовки идей Яна—Теллера.

Существует ли простое объяснение тому, что эффект Яна—Теллера первого порядка не относится к линейным молекулам? В то же время, известно, что они часто искажены. Например, линейная

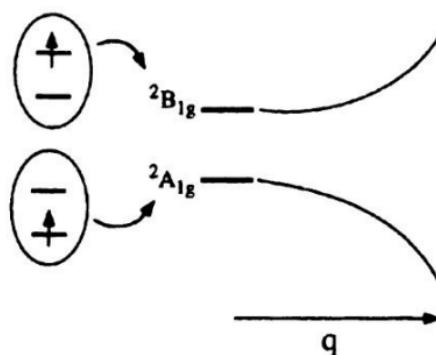


Схема 14.9

молекула NO_2 обладала бы вырожденным электронным состоянием, но она является изогнутой.

Объяснение существует, и можно легко показать, что для состояний $\Pi_{g,u}$ линейных молекул симметричное прямое произведение имеет вид $(\sigma_g^+ + \delta_g)$, для состояний $\Delta_{g,u}$ — вид $(\sigma_g^+ + \phi_g)$ и т. д. Все изгибающие деформации линейных молекул обладают симметрией $\pi_{g,u}$, следовательно, стабилизация при изгибе для любого (дважды) вырожденного состояния невозможна. Однако при изгибе такой молекулы дважды вырожденные состояния Π и Δ расщепляются по энергии, в результате чего возникают два разных состояния с небольшой разницей в энергиях. По законам симметрии они могут взаимодействовать друг с другом через квадратичный член в уравнении для деформации (в смысле эффекта Яна—Теллера второго порядка). В целом поведение системы напоминает эффект первого порядка (см. рис. 14.1) и известно как эффект Реннера или Реннера — Теллера [6].

А можно ли идеи эффекта второго порядка использовать при рассмотрении иных проблем молекулярной геометрии?

Конечно, и мы еще вернемся к этой проблеме в гл. 17, а пока в качестве примера рассмотрим систему, показанную на рис. 14.4. Представим себе молекулу аммиака в основном электронном состоянии, которую заставили быть плоской. ВЗМО имеет симметрию a_2'' , а НСМО — симметрию a_1' , в результате мода Яна—Теллера второго порядка обладает симметрией $a_2'' \otimes a_1' = a_2''$, что приводит к изгибу молекулы вдоль координаты искажения a_2'' . Деформация соответствует изгибу с выходом из плоскости, приводящему к возникновению показанной на рисунке пирамидальной структуры. В результате низшее

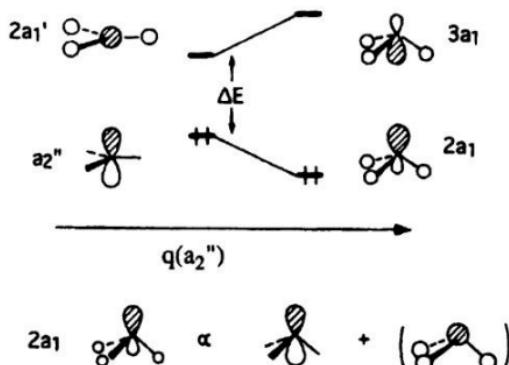


Рис. 14.4. Эффект Яна—Теллера второго порядка для «плоской» молекулы аммиака.

состояние или орбиталь стабилизируется, а высшее — дестабилизируется. Обратите внимание на поведение изолированной электронной пары ($2a_1$) при описываемых геометрических преобразованиях структуры.

Вы неожиданно перешли от описания электронных состояний к описанию поведения орбиталей. Я понимаю, что это упрощает задачу, но насколько корректен этот переход?

Заметьте, что типы симметрии состояний $|0\rangle$ и $|j\rangle$ определяются симметрией заполненных орбиталей. Можно записать волновые функции этих двух состояний в виде антисимметризованных произведений (см. гл. 3), что для основного состояния приводит к выражению $|\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_{\text{ВЗМО}}\bar{\phi}_{\text{ВЗМО}}|$, где орбитали с чертой относятся к электронам с противоположным спином. Аналогично, функцию первого возбужденного состояния можно записать в виде произведения $|\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2\dots\phi_{\text{ВЗМО}}\bar{\phi}_{\text{НСМО}}|$, так что, с точки зрения симметрии, при оценке члена второго порядка в эффекте Яна—Теллера описание электронной картины сводится к нахождению произведения орбиталей $\phi_{\text{ВЗМО}}\phi_{\text{НСМО}}$. Интересующее нас значение типа симметрии Γ_q определяется именно этим произведением, т. е. произведением {симметрия орбитали, содержащей электрон в основном электронном состоянии} \otimes {симметрия орбитали, содержащей электрон в возбужденном электронном состоянии}. Таким образом, задача, действительно, сводится к описанию орбиталей, а не состояний.



Схема 14.10

Уже при обсуждении эффекта Яна—Теллера первого порядка мы столкнулись с тем, что получаемые результаты нельзя однозначно связать с особенностями искаженной структуры. Квантовая механика позволяет записывать вырожденные волновые функции достаточно произвольно, вследствие чего возникает бесконечное число вариантов записи вырожденной e_g -координаты яннеллеровского искажения. Например, на схеме 14.4 показаны два варианта для Cu(II), однако ясно, что с таким же успехом можно рассматривать и любую другую линейную комбинацию этих состояний. На схеме 14.4 показан переход от октаэдрической геометрии с шестью равными длинами связей к четырем коротким и двум длинным связям (именно таково строение почти всех d^9 -систем с шестью одинаковыми лигандами), однако по соображениям симметрии все остальные варианты столь же вероятны (включая, например, и показанную на схеме 14.10 конфигурацию, которая противоположна по «фазе» на схеме 14.4, б, т. е. имеет две коротких и четыре длинных связи). Естественно, возникает вопрос: почему реализуются именно структуры с двумя длинными и четырьмя короткими связями? В чем их энергетическое преимущество?

Сущность поставленного вопроса можно пояснить, рассмотрев энергию молекулы в виде представленной на рис. 14.5 зависимости от двух координат смещения (q_1 и q_2), отвечающих движениям, указанным на схемах 14.4, б и 14.10 соответственно. Такие смещения удобно записывать в виде функции от обобщенной координаты $q = q_1 \cos \phi + q_2 \sin \phi$, а возникающий при этом потенциал иногда называют «сомбреро» (из-за сходства с формой традиционной мексиканской шляпы). Показанная на рисунке поверхность является эквиэнергетической для всех значений параметра ϕ , соответствующих заданному абсолютному значению $|q|$. Справедливость этого утверждения легко доказать, рассмотрев изображенную на рис. 14.2

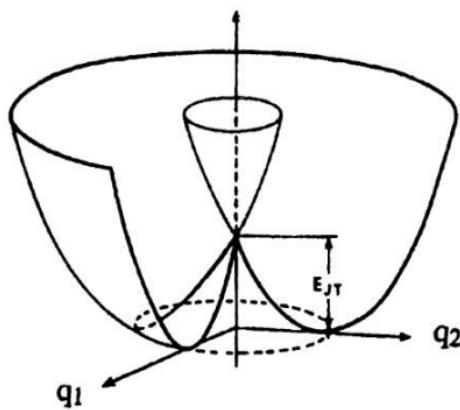


Рис. 14.5. Потенциал типа «сомбреро». Энергия неустойчивых по отношению к эффекту Яна—Теллера молекул представлена в виде функции двух координат деформации (q_1 и q_2), показанных на схемах 14.4, 6 и 14.10 соответственно

ситуацию, демонстрирующую изменение энергии d -орбиталей при деформациях $\pm q$. Деформациям соответствуют одинаковые изменения энергии, единственное различие связано лишь с идентичностью верхней и нижней орбиталей. Хотя предполагается, что предпочтение того или иного типа деформаций (т. е. стабилизация одного по сравнению с другим) происходит вследствие кооперативных эффектов в кристалле (именно в кристаллах чаще всего наблюдается эффект Яна—Теллера), однако картина в целом этим не исчерпывается. Например, соединения CuBr_2 и HgBr_2 имеют искаженные структуры галогенида кадмия, однако у меди конфигурация с двумя длинными и четырьмя короткими связями, а у ртути — четырьмя длинными и двумя короткими.

По-видимому, для понимания процесса в целом нужно учитывать не только набор d -орбиталей?

Вы правы, полное и ясное описание можно получить [2, 7] лишь с учетом валентных $(n+1)s$ -орбиталей (в случае меди $4s$) в дополнение к nd -орбиталям. Разность энергий между этими двумя наборами орбиталей может быть очень незначительной, особенно для элементов из правой части периодической системы (при этом следует постоянно помнить, что $(n+1)s$ - и p -орбитали металла играют важную роль в химии переходных металлов). Разность энергий [$E_j(0) - E_0(0)$]

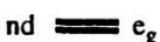


Схема 14.11

в знаменателе, связанная с разницей уровней $(n+1)s/nz^2$, при этом оказывается малой (см. схему 14.11). Орбиталь $(n+1)s$ при октаэдрической геометрии обладает симметрией a_{1g} , а орбитали nz^2 и $n(x^2-y^2)$ — симметрией e_g , поэтому взаимодействие второго порядка между орбиталями $(n+1)s$ и nd оказывается разрешенным по симметрии при движении вдоль координаты искажения с симметрией e_g . Такое движение переводит октаэдрическую структуру в структуру с симметрией D_{4h} . Однако в этих рассуждениях кроется маленькая «ловушка». Дело в том, что по ограничениям симметрии орбитали $(n+1)s$ могут взаимодействовать лишь с одной из компонент e_g вдоль координаты деформации q (вспомним, что $e_g \rightarrow a_{1g} + b_{1g}$ для $O_h \rightarrow D_{4h}$). Как показано на рис. 14.6, при деформации орбиталь $(n+1)s$ может взаимодействовать с орбиталью nz^2 (поскольку они обе имеют симметрию a_{1g}), но не с $n(x^2-y^2)$ -орбиталью (симметрия b_{1g}), относящейся к точечной группе D_{4h} .

Показанные на рис. 14.6 взаимодействия орбиталей $(n+1)s/nz^2$ наглядно демонстрируют причину возникновения искажений типа «две длинных + четыре коротких связи» для конфигураций d^8 и d^9 , что соответствует смещению q_1 на рис. 14.2. Подставив в уравнение (14.4) разность $[E_j(0) - E_0(0)]$, соответствующую расстоянию между уровнями $(n+1)s/nz^2$, можно убедиться, что стабилизация z^2 для таких деформаций должна быть выше, чем в обратном случае, поскольку $|\Delta E_1| < |\Delta E_2|$.

Это происходит потому, что из-за энергетических соотношений орбитали z^2 «выгоднее» приобрести геометрическое искажение типа «две длинных + четыре коротких связи», которое приводит к меньшему интервалу между орбиталями z^2 и s , чем искажение в «противофазе».

Следует подчеркнуть, что важно учитывать и электронную заселенность. В низкоспиновом состоянии d^8 занята лишь одна пара e_g -орбиталей, чему соответствует молекулярная геометрия, при

которой занята лишь одна d -орбиталь, стабилизированная взаимодействием с $(n+1)s$ -орбиталью. В табл. 14.1 приведены значения разности энергий при двух возможных вариантах деформации для нескольких конфигураций. Величина Δ соответствует изменению энергии z^2 или $x^2 - y^2$ при искажении и вычисляется с использованием модели, учитывающей только d -орбитали. Для конфигурации d^8 и d^9 модель предсказывает геометрию две длинных + четыре коротких связи, что подтверждается экспериментально. Следует отметить большую энергию деформации для низкоспиновой системы d^8 (по сравнению с d^9), что тоже хорошо согласуется экспериментальными

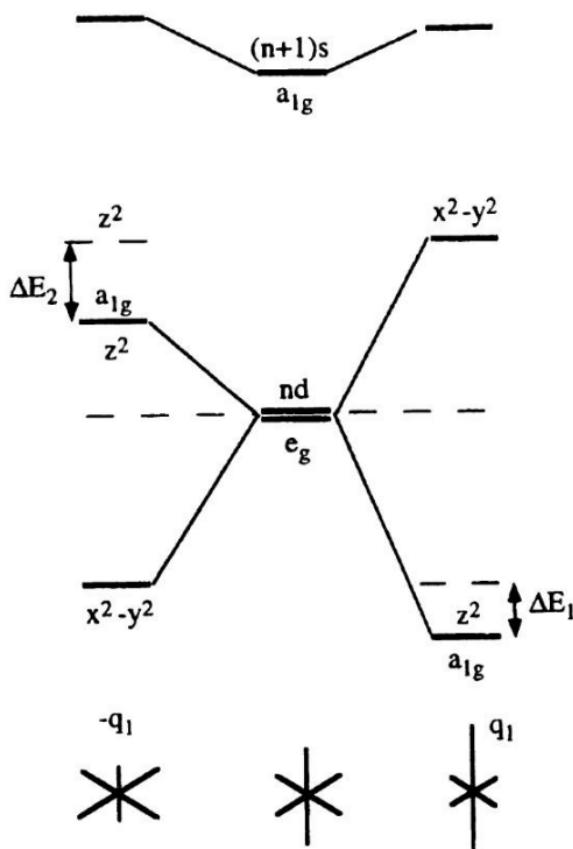


Рис. 14.6. Модифицированная диаграмма рис. 14.2, позволяющая понять, каким образом учет взаимодействия орбиталей $(n+1)s/nz^2$ позволяет предсказывать именно деформацию $(-q_1)$, т. е. типа [две длинных/четыре коротких связи] для конфигураций d^8 и d^9 , а также обратную по знаку деформацию для конфигурации d^{10}

Таблица 14.1

Энергетическая стабилизация^a искаженных структур, представленных на рис. 14.6

Конфигурация	q_1	$-q_1$
d^7	$\Delta + \Delta E_1^*$	Δ
$1sd^8$	$2\Delta + 2\Delta E_1^*$	2Δ
d^9	$\Delta + 2\Delta E_1^*$	$\Delta + \Delta E_2$
d^{10}	$2\Delta E_1$	$2\Delta E_2^*$

^a Наиболее стабильные структуры отмечены звездочкой.

данными, причем в низкоспиновых системах d^8 практически всегда наблюдается плоско-квадратная геометрия.

А можно ли описывать на основе предложенных соображений системы d^{10} с замкнутыми электронными оболочками, в которых невозможен эффект Яна—Теллера первого порядка?

Конечно, можно, и это позволяет объяснить многие явления, связанные с «положительными» искажениями (т. е. искажениями типа $+ q_1$) и образованием структур «две коротких + четыре длинных связи» в комплексах Hg(II), где действительно невозможен эффект Яна—Теллера первого порядка. Для конфигурации d^{10} (см. табл. 14.1) максимальная электронная стабилизация достигается для структур типа «две коротких + четыре длинных связи», поскольку в них орбитали nz^2 располагаются ближе к $(n+1)s$ -орбитали. В связи с этим стоит вспомнить, что известная склонность соединений Hg(II) иметь линейные двухкоординационные структуры длительное время объяснялась [8] сильным смешиванием орбиталей $5d/6s$. Предлагаемое объяснение основано на тех же идеях, но позволяет осмыслить их с новых позиций.

Вы убедительно продемонстрировали изящество и широкие возможности подхода, основанного на соображениях симметрии и заселенности орбиталей для описания эффекта Яна—Теллера, но давайте обсудим еще пару важных практических проблем, связанных с этим подходом. Из многочисленных данных об искаженных структурах с Cu(II), насколько мне известно, следует, что в случае одинаковых лигандов практически всегда возникают структуры типа «две длинных + четыре коротких связи», и только изредка (под воздействием локального окружения в твердых телах) образуются комплексы с «противоположной»



Схема 14.12



Схема 14.13

деформацией. Но в комплексах с различающимися лигандами все соображения симметрии могут оказаться не столь полезными. Например, в показанном на схеме 14.12 комплексе $MY_4Y'_2$ (где фрагмент $2Y + 2Y'$ располагается в плоскости, перпендикулярной к длинной связи металл – лиганд) представления о симметрии подсказывают деформацию симметрии b_{1g} (в соответствии с эффектом Яна–Теллера второго порядка для комплекса симметрии D_{4h}). А теперь давайте сравним эту систему с очень похожей структурой на схеме 14.13 (где в той же плоскости располагается фрагмент $4Y$), соответствующей многим комплексам Cu^{II} с общей формулой CuO_2N_4 (здесь атомы O и N обозначают разнообразные O- и N-донорные лиганды). Очевидно, что в такой системе будет наблюдаться искажение симметрии a_{1g} , что противоречит приведенным выше доводам.

Основанный на принципах симметрии подход, конечно, имеет определенные ограничения, которые достаточно легко понять [9]. Используем для расчета уровней энергии структур на схемах 14.12 и 14.13 введенную в гл. 7 модель углового перекрывания орбиталей. Как показано на схемах 14.14 и 14.15, величина ЭСМО (энергия стабилизации молекулярных орбиталей) в этих случаях равна $(3/2)[e_\sigma(Y) + e_\sigma(Y')]$ и $3e_\sigma(Y)$ соответственно, поэтому структура 14.12 предпочтительнее структуры 14.13, если $e_\sigma(Y) < e_\sigma(Y')$. Если значение суммы $e_\sigma(Y) + e_\sigma(Y')$ для азотных доноров окажется выше, чем для кислородных (что и наблюдается в реальных системах), то обе структуры одинаково реализуемы. Таким образом, для структуры 14.12 мы как бы получаем правильный результат из неверных предпосылок. В этой ситуации нам остается только утешать себя ироническим афоризмом X. ван Флека, который как-то

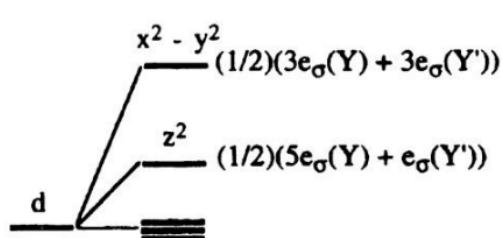


Схема 14.14

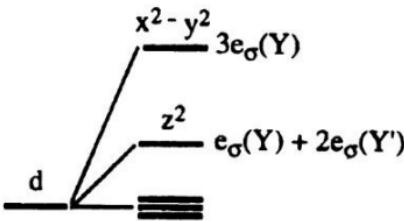


Схема 14.15



Схема 14.16

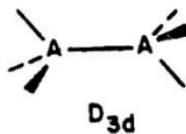


Схема 14.17

ехидно заметил [10], что «настоящий химик-теоретик всегда может получить правильный ответ, даже пользуясь ошибочной моделью».

Почти все приводимые выше примеры, связанные с эффектом Яна—Теллера первого порядка, относились к комплексам переходных металлов. Возможно, это объясняется высокой симметрией таких соединений и наличием у них пяти d -орбиталей, в результате чего часто возникают вырожденные орбитали. А как обстоит дело с соединениями элементов главных групп?

Ваше замечание о важности наличия вырождения совершенно справедливо, что доказывают и различия в геометрии соединений B_2H_6 (схема 14.16) и C_2H_6 (схема 14.17). На рис. 14.7 показана часть диаграммы молекулярных орбиталей этана. Отметим, что в заторможенной (шахматной) конформации этана ВЗМО (e_g) представляет собой дважды вырожденную орбиталь π -типа, играющую важную роль в σ -связывании С—Н. Если число электронов на 2 меньше, структура этана становится нестабильной относительно эффекта Яна—Теллера первого порядка, поэтому B_2H_6 , безусловно, не может иметь такое строение. Очень интересная корреляционная диаграмма для этих двух структур приведена в книге [11].

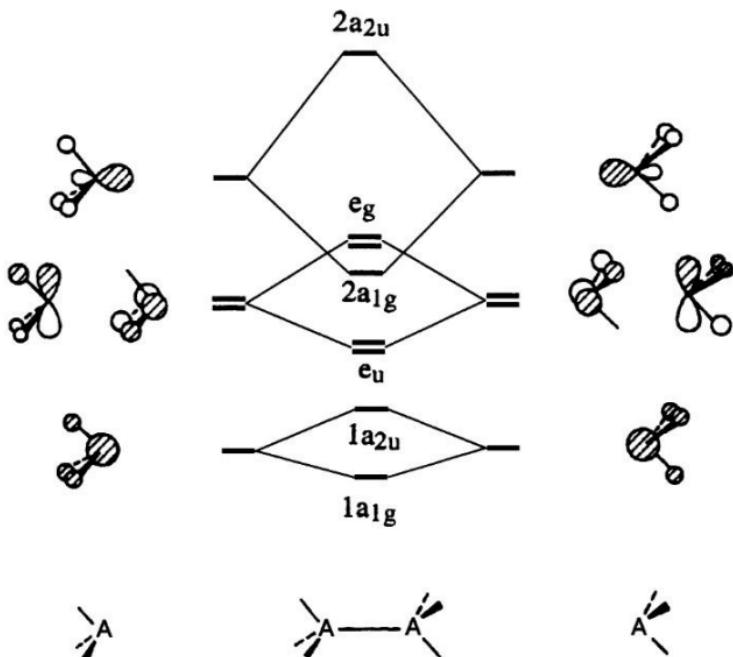


Рис. 14.7. Часть диаграммы молекулярных орбиталей этана. Следует отметить, что ВЗМО (e_g) дважды вырождена

ЛИТЕРАТУРА

1. Jahn H. A. and Teller E., *Proc. Roy. Soc.*, **A161**, 220 (1937).
2. Burdett J. K., *Molecular Shapes: Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*, John Wiley & Sons (1980).
3. Bartell L. S., *J. Chem. Educ.*, **45**, 754 (1968).
4. Берсукер И. Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М., Наука (1987).
5. Albright T. A. and Burdett J. K., *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press (1992).
6. Renner R., *Z. Phys.*, **92**, 172 (1934).
7. Gerloch M., *Inorg. Chem.*, **20**, 638 (1981).
8. Dunitz J. D. and Orgel L. E., *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **2**, 1 (1960).

9. Burdett J. K., *Inorg. Chem.*, **20**, 1959 (1981).
10. Van Vleck J. H., *22nd Annual Congress of Pure and Applied Chemistry; Plenary Lectures*, Butterworth (1970).
11. Albright T. A., Burdett J. K. and Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons (1985).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Bader R. F. W. and Bandrauk A. D., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1666 (1968).
Bersuker I. B., *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons (1996).
Englman R., *The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals*, John Wiley & Sons (1972).
Öpik U. and Pryce M. H. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A238**, 425 (1957).
Pearson R. G., *Symmetry Rules for Chemical Reactions; Orbital Topology and Elementary Processes*, John Wiley & Sons (1976).

ГЛАВА 15

КАКОВА ПРИРОДА СТЕРИЧЕСКОГО ОТТАЛКИВАНИЯ?

До сих пор мы говорили только о химическом связывании, но ведь существуют и «антисвязывающие силы», т. е. взаимодействия, которые заставляют атомы и молекулы «держаться по-дальше» друг от друга. Существуют ли простые и наглядные методы описания и расчета таких сил?

Очевидно, что на очень коротких расстояниях ядра атомов начнут сильно отталкиваться друг от друга подобно одноименно заряженным ионам, что математически описывается достаточно просто. Все мы знакомы с так называемыми ионным и ван-дер-ваальсовым взаимодействиями, в которые формально включены короткодействующие силы отталкивания. В ионной модели межатомный потенциал для зарядов z_1 и z_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга, описывается формулой $z_1 z_2 e^2 / r^2 + A/r^n$, где первый член описывает обычное электростатическое взаимодействие (например, притяжение) зарядов, а второй — обратное ему отталкивание, характерным параметром которого выступает так называемый показатель Борна n (его величина зависит от конфигурации замкнутых электронных оболочек). Здесь использовано выражение $1/r^n$, но часто используют и экспоненциальные функции. Обычно межатомное ван-дер-ваальсово взаимодействие аппроксимируют потенциалом вида $-B/r^6 + C/r^{12}$ (известный потенциал 6–12), также содержащим короткодействующее отталкивание. В некоторых простых орбитальных моделях иногда используют силы отталкивания для введения поправок, более точного расчета длин связей и т. п. Вообще говоря, следует особо отметить, что модель молекулярных орбиталей с самого начала естественным образом включала в себя учет сил отталкивания (за счет ортогонализации орбиталей замкнутых оболочек молекул).

Рассмотрим проблему сил отталкивания на примере модельных молекул H_2 и He_2 . Для расчета уровней энергии необходимо, прежде

всего, найти для них решения уравнения для секулярного определятеля в виде $|H_{ij} - S_{ij}E| = 0$, который для этих простых двухатомных молекул включает лишь две $1s$ -орбитали (ϕ_1, ϕ_2) на двух атомах.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15.1)$$

или (используя обычные обозначения модели Хюккеля)

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - SE \\ \beta - SE & \alpha - E \end{vmatrix} = 0, \quad (15.2)$$

что дает в качестве решения значения

$$E = (\alpha + \beta)/(1 + S) \text{ и } E = (\alpha - \beta)/(1 - S). \quad (15.3)$$

Соответствующие волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_b &= 1/\sqrt{2}(1 + S)(\phi_1 + \phi_2), \\ \psi_a &= 1/\sqrt{2}(1 - S)(\phi_1 - \phi_2). \end{aligned} \quad (15.4)$$

В главе 1 мы уже получали такое же уравнение (1.8) для молекулярных орбиталей другим способом (просто из соображений симметрии), а значение приведенного здесь решения состоит в том, что оно включает (т. е. учитывает) перекрывание орбиталей в процессе нормализации. Существенная особенность приведенной на рис. 15.1 диаграммы молекулярных орбиталей, соответствующей решениюм (15.2) и (15.3), заключается в том, что стабилизация связывающей орбитали оказывается слабее дестабилизации разрыхляющей (антисвязывающей) орбитали. Этот простой факт позволяет, например, легко объяснить отсутствие в природе молекул He_2 . Такая система имеет четыре электрона, два из которых стабилизируются при образовании молекулярных орбиталей (как и в молекуле H_2), однако два других дестабилизируют систему, причем значительно сильнее, чем стабилизируют ее два первых электрона. Простейший арифметический подсчет показывает, что энергия образования молекулы He_2 должна быть равна примерно $-4\beta S/(1 - S^2)$, что и доказывает нестабильность системы (поскольку $\beta < 0$). Эффекты такого рода иногда называют отталкиванием типа «четыре электрона/две орбитали», а иногда называют отталкиванием Паули, так как в соответствии с принципом Паули на каждой орбитали (связывающей и разрыхляющей) должно быть только по два электрона, а общий эффект такого заполнения оказывается дестабилизирующим.

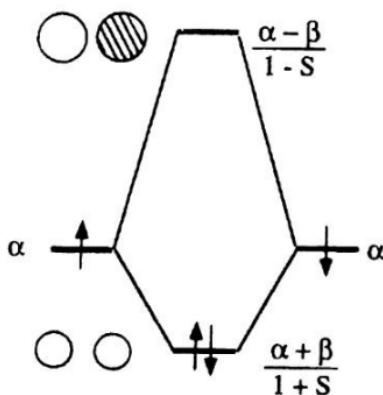


Рис. 15.1. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для H₂, соответствующая уравнениям (15.2) и (15.3), демонстрирует превышение дестабилизирующего эффекта (разрыхляющей орбитали) над стабилизирующим (связывающей орбиталью)

Поскольку величина интеграла перекрывания S обычно возрастает при уменьшении межъядерного расстояния, вероятно, отталкивание усиливается при сближении ядер?

Конечно, причем силы отталкивания при дальнейшем сближении ядер должны становиться чрезвычайно мощными, но такие расстояния не интересуют химиков.

Существует еще один метод оценки вероятности связывания атомов, основанный на расчете распределения электронной плотности в молекуле [1]. Для демонстрации особенностей и возможностей этого метода рассмотрим, например, общую волновую функцию в виде

$$\psi = a\phi_1 + b\phi_2, \quad (15.5)$$

которой соответствует функция распределения электронной плотности

$$\psi^2 = a^2\phi_1^2 + b^2\phi_2^2 + 2ab\phi_1\phi_2. \quad (15.6)$$

Легко заметить, что описываемая таким распределением электронная плотность «локализована» частично на ϕ_1 , частично — на ϕ_2 , а частично — поделена между ними. Умножая выражение (15.6) на полное число электронов N данной орбитали и интегрируя, можно получить уравнение

$$\begin{aligned} N\langle\psi^2\rangle &= Na^2\langle\phi_1^2\rangle + Nb^2\langle\phi_2^2\rangle + 2Nab\langle\phi_1|\phi_2\rangle \\ &= Na^2 + Nb^2 + 2NabS_{12}, \end{aligned} \quad (15.7)$$

в соответствии с которым Na^2 электронов локализовано на ϕ_1 , Nb^2 электронов — на ϕ_2 , а $NabS_{12}$ электронов — на связи между ними. Последний член очень интересен и соответствует вкладу данной орбитали во введенную Маллигеном так называемую заселенность перекрывания связи между двумя атомами [2]. Это удобная количественная характеристика химического связывания при заселенности конкретного уровня энергии.

Можно ли считать мерой прочности связывания двух атомов общую заселенность перекрывающихся орбиталей, которая вычисляется интегрированием (для твердых тел) или суммированием (для молекул) по всем занятым орбиталям?

Да. Общая заселенность перекрывания связывающих орбиталей для двух атомов (a и b) определяется уравнением

$$P_{mn} = 2 \sum_i N_i c_{ij} c_{ik} S_{jk}, \quad (15.8)$$

где коэффициент c_{ij} относится к j -ой орбитали (локализованной на атоме m), коэффициент c_{ik} — к k -ой орбитали (локализованной на атоме n), S_{jk} — их интеграл перекрывания, N_i — число электронов на i -й молекулярной орбитали. Положительное значение величины P_{mn} соответствует связыванию, а отрицательное — антисвязыванию данной пары атомов. В качестве примера можно рассчитать заселенность перекрывания двух атомов водорода в молекуле H_2 . Используя волновые функции (15.4), можно получить значения

$$\begin{aligned} P_{12} &= 2 \cdot 2 \cdot 1 / \sqrt{2(1+S)} \cdot 1 / \sqrt{2(1+S)} \cdot S \\ &= 2S/(1+S) \end{aligned} \quad (15.9)$$

для конфигурации ψ_b^2 и

$$-2S/(1-S) \quad (15.10)$$

для конфигурации ψ_a^2 . Исходя из диаграммы энергетических уровней на рис. 15.1, можно сказать, что вклад антисвязывающей орбитали в «антисвязывание» ($P_{12} < 0$) больше, чем вклад связывающей орбитали в «связывание» ($P_{12} > 0$). Складывая результаты (15.9) и (15.10), получим для полной заселенности перекрывания молекулы He_2 (с конфигурацией $\psi_a^2 \psi_b^2$) величину

$$-4S^2/(1-S^2), \quad (15.11)$$

отрицательное значение которой соответствует (как и следовало ожидать для предполагаемой молекулы гелия) общему эффекту

антисвязывания. Таким образом, мы фактически получили еще одно объяснение механизма возникновения отталкивания между атомами, причем это объяснение возникает из рассмотрения перекрывающихся членов при нормализации орбиталей. Эта идея оказывается весьма плодотворной и при рассмотрении более сложных молекул. Однако при сравнении значений заселенности перекрывания между парами различных атомов следует проявлять осторожность. Так, нельзя сравнивать прочность связывающих и антисвязывающих взаимодействий в связях типа Mn—Mn и C—C, используя вычисленные величины.

Предлагаемая схема позволяет легко описать, например, возникновение связывания между центральным атомом углерода и периферийными атомами водорода в метане, однако остается проблема взаимодействия между самими атомами водорода в этой молекуле. Обычно мы уверенно рисуем ее структуру с четырьмя связями C—H, забывая при этом о взаимодействии атомов водорода друг с другом.

На рис. 15.2 показаны волновые функции атомов водорода в метане (с симметрией a_1 и t_2), которые взаимодействуют с $2s$ - и $2p$ -орбиталями атома углерода. Предполагая, что взаимодействия этих двух наборов орбиталей подобны (т. е. $p \sim q$), мы можем воспользоваться простой математической формой этих МО для оценки заселенности перекрывания орбиталей между атомами водорода в молекуле метана. Обозначив через S' интеграл перекрывания между двумя $1s$ -орбиталями водорода, можно сразу найти сумму (уравнение 15.8) по всем занятым орбиталям:

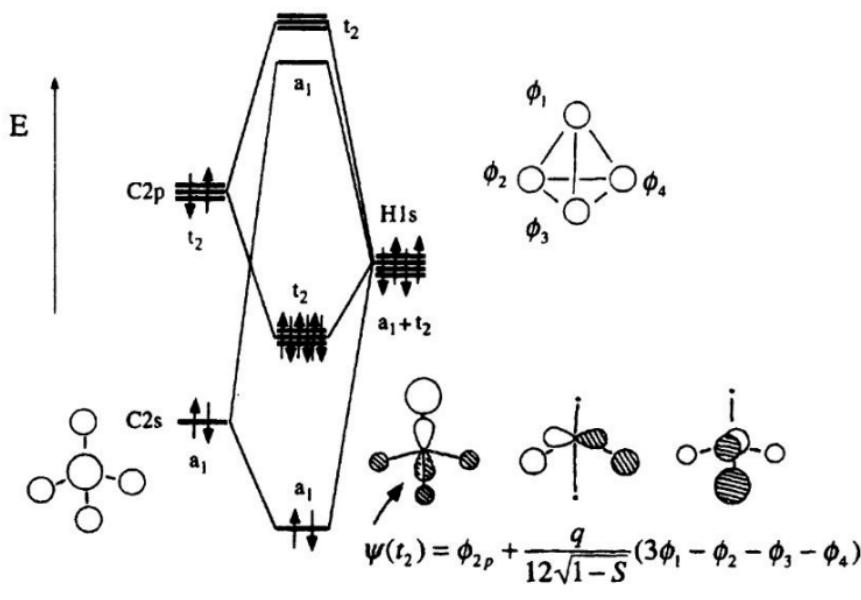
для a_1 :

$$P_{\text{HH}} = 2 \cdot 2 \cdot (1/2) \cdot (1/2) (1/\sqrt{1+3S})^2 p^2 S' = p^2 (1/(1+3S)) S'$$

для t_2 :

$$P_{\text{H}_1\text{H}_2} = 2 \cdot 2 \cdot (3\sqrt{12}) \cdot (-1/\sqrt{12}) (1/\sqrt{1-S})^2 p^2 S' = -p^2 (1/(1-S)) S'. \quad (15.12)$$

В выбранных нами волновых функциях (напомним, что любой вырожденный набор волновых функций может быть записан в виде бесконечного числа эквивалентных друг другу комбинаций) вклад в заселенность 1–2-перекрывания вносит только компонента с симметрией t_2 (собственно говоря, именно поэтому мы включили ее в наш набор). Аналогичный расчет для всех остальных пар атомов



$$\psi(a_1) = \phi_{2s} + \frac{p}{2\sqrt{1+3S}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

Рис. 15.2. Вид волновых функций атомов водорода с симметрией a_1 и t_2 в молекуле метана (только одна из функций симметрии t_2 представлена алгебраическим выражением)

(1–3, 2–3 и т. д.) приводит к тому же результату (как и следовало ожидать из соображений симметрии), поэтому полная заселенность перекрывающихся орбиталей равна

$$-4S/(1+3S)(1-S) \cdot p^2 S', \quad (15.13)$$

ее отрицательное значение соответствует отталкиванию между атомами водорода.

Интересно отметить, что отталкивание в системе пропадает, если мы пренебрегаем перекрыванием при нормировке. Общая картина оказывается достаточно наглядной: перекрывание приводит к химической связи только при «правильном» заполнении орбиталей. Но всегда ли выполняется это простое условие?

Наше рассмотрение молекулярных систем основано на двух главных идеях. Во-первых, мы используем представление молекулярных волновых функций в виде линейных комбинаций валентных орбиталей атомов; во-вторых, — очень простое понятие Малликена о заселенности перекрывания орбиталей. При более точных расчетах

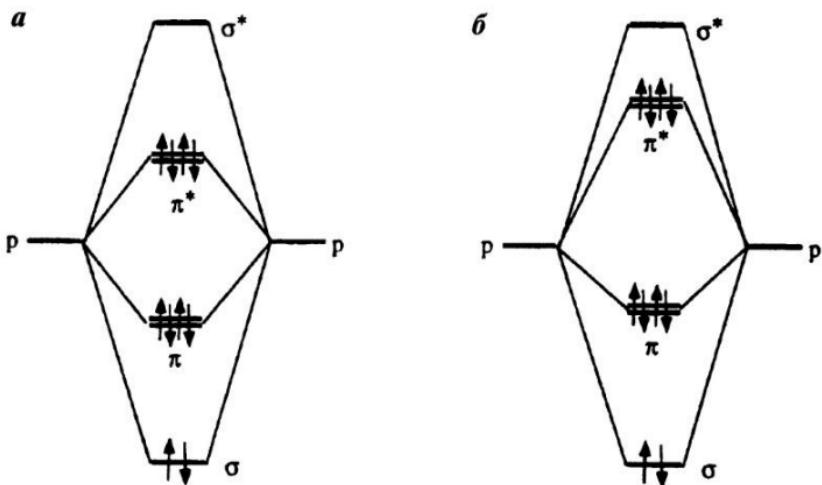


Рис. 15.3. Диаграммы энергетических уровней молекулярных орбиталей для двухатомных молекул элементов главных групп (валентные s -орбитали для простоты не показаны): *а* — $p\pi$ -взаимодействия очень слабые и могут не учитываться; *б* — наличие $p\pi$ -взаимодействий необходимо учитывать

(например, квантовомеханическими методами *ab initio*) волновые функции имеют значительно более сложный вид и включают более широкий базис. В этом случае анализ на основе заселенности по Малликену становится весьма спорным и неубедительным. Впрочем, это замечание может быть, к сожалению, отнесено практически ко всем методам квантовомеханических расчетов, которые обычно с увеличением точности становятся все менее понятными и наглядными. В связи с этим уместно вспомнить мнение самого Малликена, ироническая фраза которого приводилась в Прологе.

Мы говорили об отталкивании между «несвязанными» атомами, но, возможно, аналогичное отталкивание существует и между связанными атомами при соответствующей заселенности орбиталей?

Классическим примером такого отталкивания может служить молекула фтора. Энергия диссоциации связи (в кДж/моль) двухатомных галогенов изменяется в следующей последовательности: F_2 (159), Cl_2 (243), Br_2 (193), I_2 (151). Общая закономерность заключается в уменьшении энергии связей при переходе к элементам нижней части периодической системы, однако бросается в глаза, что значение для фтора не только значительно меньше ожидаемого

(по экстраполяции), но и почти равно значению для иода (самого тяжелого элемента в рассматриваемом ряду). На рис. 15.3 приведена диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для двухатомных молекул галогенов, где для простоты не показаны валентные ns -орбитали (хотя в этой части периодической системы они по сути уже входят в атомные остовы, т. е. атомы без валентных электронов). Заметим также, что при конфигурации ($\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^4$) заселяются и связывающие, и разрыхляющие π -орбитали. Если π -взаимодействия достаточно важны, как в случае атомов второго периода (см. гл. 4), то между двумя атомами возникает сильное отталкивание. Иными словами, прочность σ -связи уменьшается из-за этого четырехэлектронного двухорбитального отталкивания. Аналогичный эффект наблюдается и для энергий простых (ординарных) связей атомов второго периода в целом. Например, энергии связи (кДж/моль) A—O (где A — элементы 15-й группы) образуют последовательность: N—O (157), P—O (368) и As—O (330); а для связей A—Cl (A — элемент 14-й группы) аналогичная последовательность имеет вид: C—Cl (338), Si—Cl (401), Ge—Cl (339) и Sn—Cl (314). Энергия связей обычно уменьшается при переходе к более тяжелым элементам группы, однако связи являются аномально слабыми именно для пар атомов второго периода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Albright T. A., Burdett J. K. and Whangbo M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons (1985).
2. Mulliken R. S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1841 (1955).

ГЛАВА 16

ПОЧЕМУ МОЛЕКУЛА N₂O ИМЕЕТ СТРУКТУРУ NNO, А НЕ NON?

Многие молекулы и твердые тела имеют симметричное строение. С этой точки зрения, удивительно, что молекула N₂O имеет асимметричное строение NNO, т. е. атом кислорода располагается на конце трехатомной молекулы, а не в ее центре. Это не единственный пример. Так, асимметричную форму всегда имеют тригалогенид-ионы (типа ClClF⁻). Кроме того, для многих изоэлектронных соединений характерны различия в типе связности. Например, связность молекулы FNO соответствует форме записи, однако похожее соединение FNS имеет связность FSN. Похоже, что существует правило, в соответствии с которым наиболее электроотрицательный атом должен располагаться на конце молекулы. Так ли это? Если да, то какова его физическая природа?

Такая закономерность действительно наблюдается для очень многих молекул и, как и следовало ожидать, она связана с подсчетом числа электронов. Явление возникает в результате так называемой топологической стабилизации заряда [1], т. е. определяется видом распределения заряда по молекуле. Общая идея предлагаемого ниже подхода очень проста. Начнем с рассмотрения электронного распределения в изоэлектронной и изоструктурной частице N₃⁻, в которой все три атома одинаковы. Для такой системы (линейной трехатомной молекулы) в приближении Хюккеля можно легко построить три набора π -орбиталей и выписать соответствующие им коэффициенты, как показано на рис. 16.1. В качестве ВЗМО молекулы выступает центральная на рисунке пара π_n , соответствующая несвязывающей орбитали. Используя электронную конфигурацию ($\pi_b^4 \pi_n^4$), соответствующую молекуле с 16 электронами, можно показать, что электронная плотность (в смысле теории Хюккеля) при этом равна $4[(1/2)^2 + (1/\sqrt{2})^2] = 3$ для концевого атома и $4(1/\sqrt{2})^2 = 2$ — для центрального атома. Поскольку в предложенной простенькой

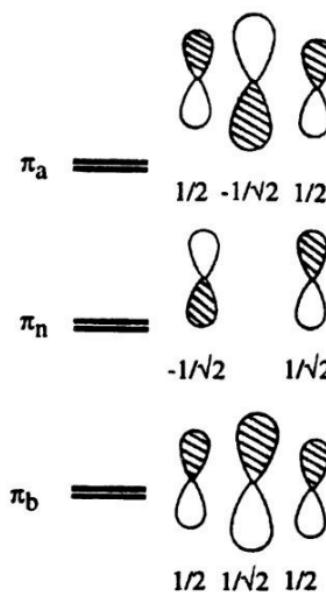


Рис. 16.1. Положение π -уровней, коэффициенты атомных орбиталей и электронные плотности для линейной трехатомной молекулы в простой модели Хюккеля. Заселенности орбиталей равны (π_b^4), (π_n^4) для N_2O и (π_b^4) для Ga_2O

диаграмме вклад каждого атома составляет $8/3 = 2,67$ электрона, то (по отношению к $N^{-0,333}$) центральный атом имеет заряд $+0,67$, а концевые атомы $-0,33$.

Этот результат позволяет сразу определить, где должен располагаться атом кислорода в молекуле N_2O в соответствии с теорией возмущений. Задачу удобнее всего решать (по крайней мере, при учете членов первого порядка) следующим методом. Выпишем уравнение ЛКАО для j -й молекулярной орбитали в обычной форме

$$\psi_j = \sum_i c_{ij} \phi_i, \quad (16.1)$$

а затем подставим его в выражение для энергии $E_j = \langle \psi_j \mathcal{H} \rangle \psi_j \rangle$, что дает уравнение

$$\begin{aligned} E_j &= \left\langle \sum_i c_{ij} \phi_i | \mathcal{H} | \sum_i c_{ij} \phi_i \right\rangle \\ &= \sum_i \sum_k c_{ij} c_{kj} \langle \phi_i | \mathcal{H} | \phi_k \rangle, \end{aligned} \quad (16.2)$$

которое можно переписать (после разделения переменных с использованием хюккелевыхских параметров α и β) в виде

$$E_j = \sum_j c_{ij}^2 \alpha_i + \sum_i \sum_{k \neq i} c_{ij} c_{kj} \beta_{ik}. \quad (16.3)$$

Рассмотрим поведение энергии при изменении параметра α на одной из орбиталей ($i = m$). Для величины ΔE_j получим

$$\Delta E_j = c_{mj}^2 \delta \alpha_m + \sum_{k \neq m} c_{mj} c_{kj} \delta \beta_{mk}, \quad (16.4)$$

а для изменения полной энергии

$$\Delta E_{\text{полн}} = \sum_j n_j \left(c_{mj}^2 \delta \alpha_m + \sum_{k \neq m} c_{mj} c_{kj} \delta \beta_{mk} \right), \quad (16.5)$$

где n_j — число электронов на j -й орбитали. Полагая для простоты, что параметр β не изменяется, получим

$$\Delta E_{\text{полн}} = \sum_j n_j (c_{mj}^2 \delta \alpha_m). \quad (16.6)$$

Если распределение электрического заряда в молекуле неоднородно (что и должно быть при наличии симметрически неэквивалентных атомов), то замена атома на атом с большей электроотрицательностью ($\delta \alpha < 0$) приведет к увеличению стабилизации на том участке, где сумма ($\sum_j n_j c_{mj}^2$) максимальна. Эта величина

и представляет собой вычисленную ранее электронную плотность молекулы. Выше мы уже показали, что в структуре N_3^- наибольшая электронная плотность наблюдается на концевых атомах, поэтому понятно, что атом кислорода (обладающий большей электроотрицательностью) в молекуле N_2O должен преимущественно занимать концевое положение. Конечно, в общем случае картина определяется особенностями конкретной структуры, однако в «октетных» системах максимальный заряд всегда оказывается сосредоточен в позиции с минимальным значением координационного числа. Поэтому максимальная стабилизация N_2O достигается тогда, когда атом кислорода располагается на конце молекулы, в позиции с минимальным значением координационного числа.

Аналогичные расчеты можно провести и для карбонат-иона, в котором углерод (наименее электроотрицательный атом) должен занимать позицию с наибольшим координационным числом (кстати, карбонат-ион был бы весьма странным химическим объектом, если бы атом кислорода располагался в его центре). Другими примерами

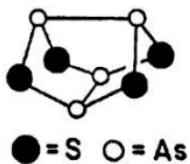


Схема 16.1

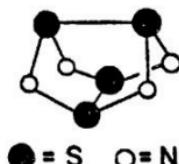


Схема 16.2

действия предлагаемого правила служат уже упоминавшиеся молекулы FNO и FNS (FSN). По этой же причине комплексы металлов всегда представляют собой электроположительный центральный атом, окруженный лигандами (с более высокой электроотрицательностью), а центральное место в молекуле ClF_3 занимает атом хлора, а не фтора. Я уверен, что вы легко подберете в неорганической химии много других аналогичных примеров (сульфат-ион, нитрат-ион и т. п.). Рассмотренную выше систему FNO/FNS напоминает структуру реальгара (схема 16.1) и его азотного аналога (16.2). Обратите внимание, как меняются местами атомы 15-й и 16-й групп, поскольку их координационные числа связаны с относительными электроотрицательностями.

По-видимому, описываемый подход связан со многими другими проблемами структурной химии, несмотря на то, что одинаковые координационные числа могут соответствовать различным положениям?

Вы правы, обсуждаемые идеи имеют большое значение для многих разделов химии. Например, на рис. 16.2 приведен еще один частный случай этой весьма общей проблемы, а именно, расположение атомов хлора и метильных групп в молекуле $TeCl_2(CH_3)_2$. Для модельной молекулы-прототипа SF_4 были вычислены значения зарядов на атомах фтора в предположении, что все расстояния $S - F$ одинаковы. Эти значения оказались различными, что отражает просто разницу в окружении соответствующих аксиальных и экваториальных связей. Следует отметить, что заряд на аксиальных атомах фтора оказывается выше чем на экваториальных. Поэтому изомер с экваториальной метильной группой должен быть более стабильным. (Именно данный изомер и обнаружен экспериментально.) Это еще раз доказывает, что более электроположительный атом хлора «находит» положение с максимальным зарядом. Аналогично, в молекуле $TeBr_2Ph_2$ два атома брома занимают аксиальные положения,

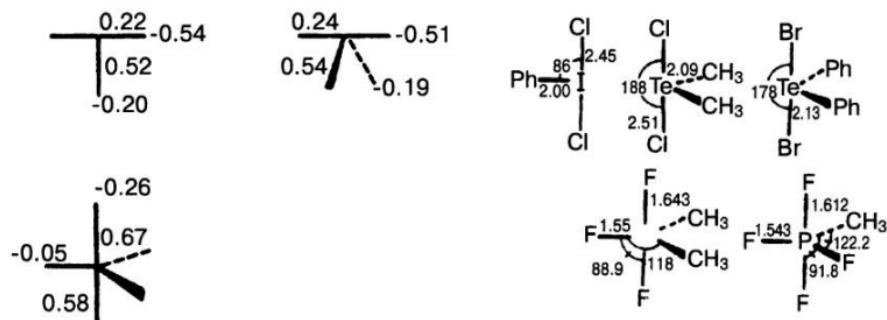


Рис. 16.2. Набор молекул, показывающий, что наиболее электроотрицательные атомы в замещенных производных занимают позиции с максимальной электронной плотностью в исходных незамещенных соединениях. На рисунке приведены расчетные значения заряда для концевых атомов в различных молекулах типа SF_n, а также заселенности перекрывания соответствующих связей и реальные структуры некоторых замещенных соединений-аналогов (из книги Burdett J. K. *Molecular shapes: Theoretical Models of Inorganic Stereochemistry*. John Wiley & Sons, 1980)

а две фенильные группы — экваториальные. В молекуле SF₃CH₃ более электроотрицательные атомы фтора занимают аксиальные положения, заставляя метильную группу занять экваториальную позицию. В Т-образной молекуле ClF₃ аксиальные положения также несут наибольший заряд, поэтому в молекуле ICl₂Ph₂ фенильная группа попадает в экваториальное положение. По совершенно тем же причинам метильная группа в тригонально-бипирамидальной молекуле PF₄CH₃ располагается в экваториальной позиции.

Аналогичные рассуждения применимы также к каркасным и кластерным соединениям. Например, на рис. 16.3,*a* приведены расчетные значения [1] заряда для вершин каркасной частицы P₇³⁻, позволяющие объяснить строение молекулы P₄S₃ на основе правила координационных чисел. Подобные рассуждения применимы и при обсуждении замещения в боранах, хотя в случае таких электронодефицитных соединений не следует полагаться на правило координационных чисел. Данные рис. 16.3,*b* показывают, что в B₇H₇²⁻ заряды на экваториальных атомах бора (с наименьшим координационным числом) действительно больше, чем заряды на двух аксиальных атомах. Стоит упомянуть, что показанный на рисунке 2,4-изомер C₂B₅H₇ является единственным известным.

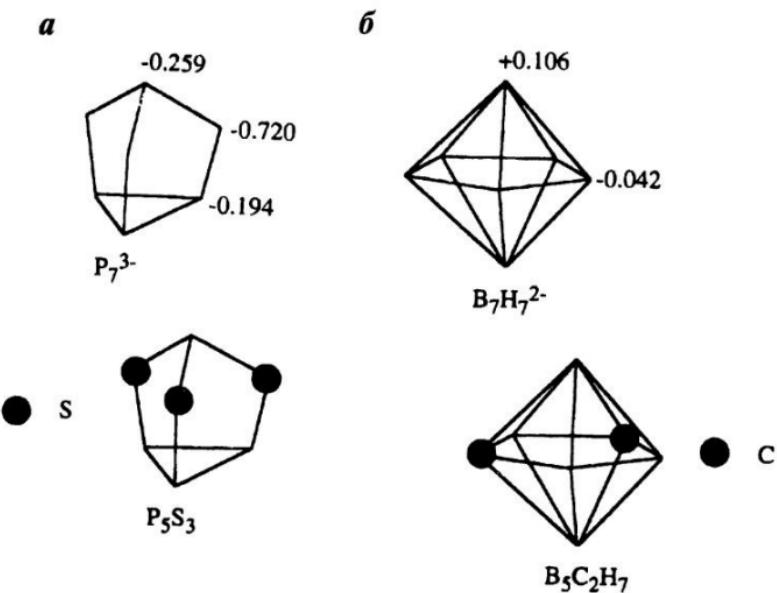


Рис. 16.3. *а* — Расчетные значения зарядов в частице P_7^{3-} и реально существующая структура P_5S_3 ; *б* — расчетные значения зарядов в ионе $B_7H_7^{2-}$ и установленная структура $C_2B_5H_7$

Вы упомянули, что правило связи координационного числа с электроотрицательностью не зависит от числа электронов. Нельзя ли привести конкретные примеры?

Давайте еще раз вернемся к диаграмме на рис. 16.1 и попробуем представить распределение заряда при наличии в системе лишь четырех электронов (π_b^4). В этом случае величина заряда на центральном атоме оказывается большей, чем на концевых, поэтому Ga_2O (напомним, что эта 12-электронная молекула существует только в газовой фазе и не относится к обычным устойчивым частицам) имеет структуру $GaOGa$. Аналогичные структуры (с электроположительными атомами на концах) имеют также изученные в матрицах частицы B_2O и B_2N . Для твердых тел также можно обнаружить интересные примеры. Например, кристалл Cs_2O имеет сэндвичевую структуру, в которой слой атомов кислорода располагается между двумя слоями атомов цезия. Подсчет числа электронов показывает, что и в такой протяженной кристаллической системе атомы с большей электроотрицательностью имеют более высокие координационные числа, что соответствует изложенному выше подходу. Строго говоря, предлагаемое правило не является

законом. Скорее можно утверждать, что оно выполняется в системах с «правильным» или точным числом электронов (т. е. в системах, для которых справедливы правила октетов, восемнадцати электронов или правила Уэйда) и не выполняется — в электронодефицитных системах.

А что происходит, если разные атомы имеют приблизительно равные значения электроотрицательности?

В таких случаях, как и следует ожидать, мы обнаруживаем несколько реально существующих изомеров с близкими значениями энергии. Например, молекула Cl_2O обычно имеет форму ClOCl , но в изолированном состоянии (в аргоновой матрице при 20 К) в результате фотолиза она приобретает форму ClClO . В то же время другие молекулы со значительно большей разницей в электроотрицательности атомов имеют только один изомер (например, молекула NF_2 встречается только в форме FNF).

Существуют ли исключения из этих правил?

Конечно, и нас скорее должно удивлять, что описываемые правила являются настолько общими и распространенными, поскольку в реальных системах расположение атомов регулируется не одним, а многими факторами. Например, для изображенных на рис. 16.2 систем наша теория предсказывает, что более электроотрицательные лиганды должны занимать аксиальные вершины в SF_4 , но, как показывают приведенные значения, заселенность перекрывания для аксиальных связей оказывается ниже, чем для экваториальных. Поэтому топологические правила будут нарушаться в тех случаях, когда положение лиганда определяется главным образом прочностью связи, а не величинами электроотрицательности. Кроме того, нельзя забывать, что при замене одного атома на другой изменяются не только значения H_{ii} , но и интегралы перекрывания с атомами ближайшего окружения (именно это всегда и должно происходить в реальных системах, поскольку расстояния центральный атом — лиганд для двух разных вершин всегда различаются). Топологические правила нарушаются или «отменяются» и в некоторых других системах, характеризующихся более сложным строением или необычным характером взаимодействия с окружением. Например, они не применимы к показанной на схеме 16.3 молекуле [3], где две необозначенные вершины входят в состав восьмичленного цикла. Иногда, как в случае структуры на схеме 16.4 [4], эффективные

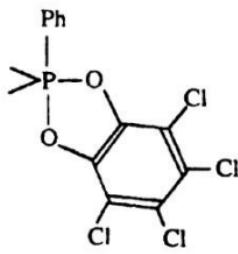


Схема 16.3

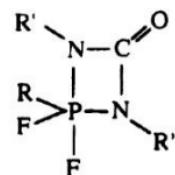


Схема 16.4



Схема 16.5

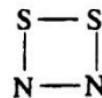


Схема 16.6

значения «энергии связи» атомов определяются так называемым стерическим затруднением, что существенно влияет на расположение атомов. Наруженное положение атомов отмечается и в циклической молекуле S_2N_2 (схема 16.5), так как расчет по простой модели Хюккеля циклической молекулы A_4 предсказывает, что в ней (в отличие от систем с двумя парами π -электронов) должна преобладать структура типа 16.6, а на самом деле наблюдается структура 16.5.

Интересно, а что произойдет с молекулой при замене нескольких (например, трех) одинаковых атомов на гетероатомы?

Этот вопрос относится в первую очередь к замещенным органическим циклам, содержащим более одного гетероатома. Действительно, как должны располагаться три атома N относительно друг друга при замещении CH -групп в бензоле? Существует очень простой и наглядный метод решения этой задачи, заключающийся в том, что сначала мы используем теорию возмущений [2] и находим часть диаграммы молекулярных π -орбиталей для пиридина, а затем рассчитываем для такой молекулы распределение зарядов. На рис. 16.4 показано как ВЗМО и НСМО бензола (показана только одна компонента) и пара более удаленных по энергии орбиталей смешиваются из-за введения в молекулу электроотрицательного атома азота. Мы знаем, что электронная плотность на атоме азота должна возрасти (по сравнению с исходным состоянием, до замещения),

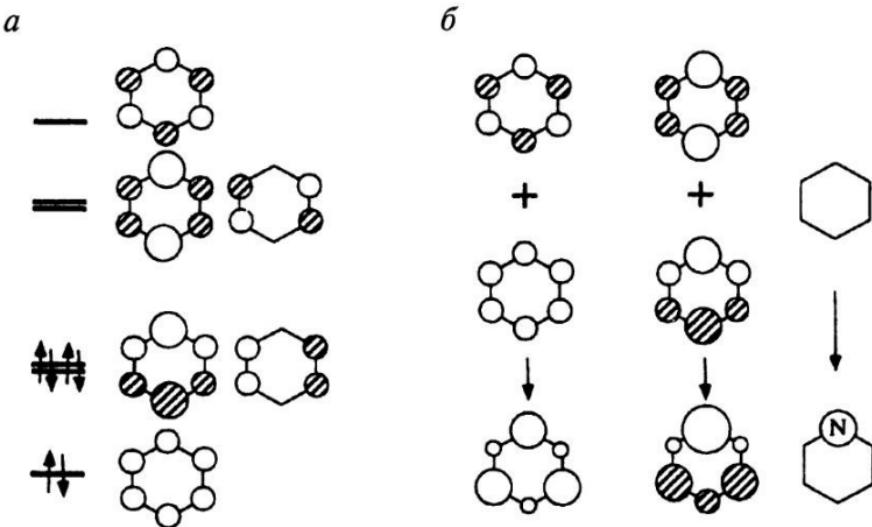


Рис. 16.4. Изменение электронной плотности (в соответствии с теорией возмущений) для части π -системы бензола при замещении CH-группы на атом азота. На рисунке показано перемешивание только одной компоненты вырожденной пары орбиталей. В результате замещения возрастают орбитальные коэффициенты (следовательно, и электронная плотность) в мета-положениях

и это указывает нам фазу смешивания орбиталей. Следует отметить, что в *ортого*- и *пара*-позициях наблюдается уменьшение электронной плотности, а в *мета*-положении — увеличение (при этом очевидно, что общее число электронов не меняется). Из этого следует, что для рассматриваемой три-аза-молекулы наиболее стабильной является 1,3,5-структура, в которой два дополнительных атома азота (второй и третий) размещаются в *мета*-положениях относительно первого.

Это позволяет нам также объяснить, почему молекула боразина ($B_3N_3H_6$) имеет именно 1,3,5-строение (схема 16.7), что в целом чрезвычайно напоминает электроотрицательное замещение двумя атомами азота в пиридине (схема 16.8). То же справедливо и для структуры 16.9.

Вы правы, и это сходство еще раз доказывает широкие возможности орбитального подхода, обсуждаемого в этой книге. Одна и та же модель «плавно» переходит из одной области химии в другую, позволяя нам получать все более обобщенную картину интересующих нас явлений, связанных с природой химической связи.

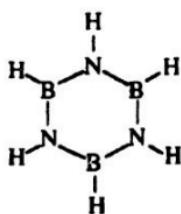


Схема 16.7

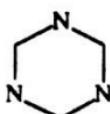


Схема 16.8

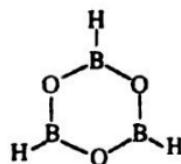


Схема 16.9

ЛИТЕРАТУРА

1. Gimarc B. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 1979 (1983).
2. Heilbronner E. and Bock H., *The HMO Model and its Applications*, John Wiley & Sons (1976); Imamura A., *Molec. Phys.*, **15**, 225 (1968).
3. Timosheva N. V., Prakasha T. K., Chandrasekaran A., Day R. O. and Holmes R. R., *Inorg. Chem.*, **35**, 4525 (1995).
4. Dunmur R. E., Murray M., Schmutzler R. and Gagnaire D., *Z. Naturforsch.*, **B25**, 903 (1970).

ГЛАВА 17

В ЧЕМ СМЫСЛ МОДЕЛИ ОЭПВО?

Очень полезный набор правил для предсказания формы молекул элементов главных групп был предложен Сиджвиком и Пауэллом, а затем развит Найхолмом и Гиллеспи. Эти правила используются химиками разных стран под различными названиями, однако чаще всего их совокупность называют правилами или теорией Найхолма — Гиллеспи, а также правилами или моделью отталкивания электронных пар валентных оболочек (моделью ОЭПВО). В соответствии с этой моделью, для предсказания формы молекулы необходимо подсчитать полное число σ -электронных пар вокруг центрального атома, затем расположить эти пары таким образом, чтобы взаимное отталкивание в пространстве (за счет так называемых сил Паули) оказалось минимальным, а потом добавить к системе атомы или группы, связанные с центральным атомом. Все оставшиеся «лишние» электронные пары относятся к свободным (неподеленным), таким образом модель позволяет определить общую геометрию молекулы [1]. Возможные (т. е. предлагаемые теорией) геометрические формы для молекул типа $A X_n$ показаны на рис. 17.1. Выше мы неоднократно говорили о разнообразных орбитальных моделях, но данный метод выделяется своей исключительной простотой и наглядностью. Поэтому естественно возникает вопрос, какая картина орбиталей и внутренняя логика скрывается за общей схемой ОЭПВО?

Предлагаемые моделью эмпирические правила подобраны удивительно удачно для практического использования. Подход интересен и тем, что геометрические формы определяются силами отталкивания электронных пар. В исходной модели Сиджвик и Пауэлл исходили из общих представлений об обычном электростатическом отталкивании между электронными парами, а так называемые силы Паули стали привлекаться теоретиками значительно позже. Методы молекулярных орбиталей разумеется, также приводят к установле-

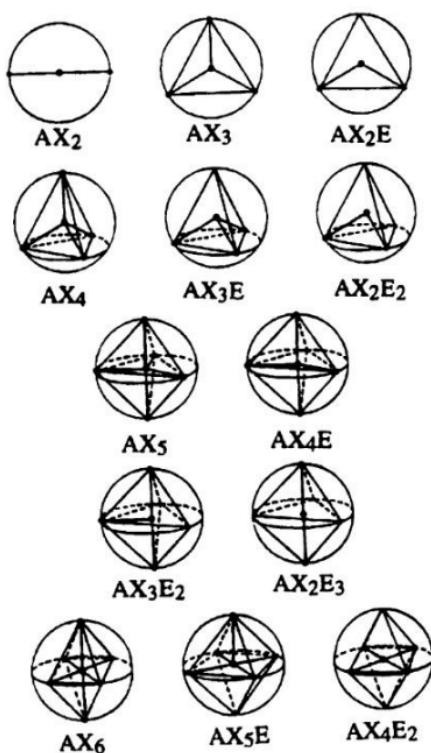


Рис. 17.1. Предполагаемая геометрическая форма молекул типа AX_n , согласно правилам модели отталкивания электронных пар валентных оболочек (ОЭПВО)

нию правильной формы изучаемых молекул. С этой точки зрения весьма интересны результаты расчетов модельных систем одноэлектронного типа (осуществляемые в рамках обычного или расширенного метода Хюкеля), в которых основное внимание уделяется перекрыванию орбиталей, а электрон-электронные взаимодействия вообще не учитываются. Обсуждаемая ниже модель ОЭВПО использует противоположный подход (все внимание уделяется именно электрон-электронных взаимодействиям), так что трудно представить пару других, столь же противоположных по подходам моделей. В связи с этим следует отметить, что орбитальная модель позволяет численно находить точные значения валентных углов, в то время как модель ОЭВПО дает лишь качественную картину. Кроме того, орбитальная модель дает возможность оценивать геометрию возбужденных систем, что совершенно невозможно сделать, используя модель отталкивания электронных пар.

В рамках представлений модели ОЭПВО все соединения подразделяются на два основных класса в зависимости от того, содержат они свободные электронные пары или нет (мы будем обозначать такие системы AX_nE_m и AX_n соответственно). Легко доказать, что среди соединений второго класса наиболее устойчивы те, геометрия которых наиболее симметрична. В качестве простого примера можно привести молекулу BeH_2 , для которой на рис. 17.2 приведены зависимости энергии орбиталей от координаты деформации (в данном случае угла сгиба, т. е. валентного угла). В честь спектроскописта А. Д. Уолша, который первым применил их для исследования геометрических особенностей молекул в основном и возбужденном состояниях, зависимости такого типа называют диаграммами Уолша [2], хотя стоит отметить, что и этот подход (подобно многим другим представлениям в теории молекулярных орбиталей) также восходит к работам Роберта Малликена. Как видно из диаграммы, низшая по энергии орбиталь (σ_g^+), представляющая собой комбинацию совпадающих по фазе $2s$ -орбиталей центрального атома и $1s$ -орбиталей водорода, при изгибе молекулы почти не изменяется по энергии. Следующая за ней орбиталь (σ_u^+) при изгибе быстро дестабилизируется, что является прямым следствием потери перекрывания $2p$ -орбиталей бериллия с $1s$ -орбиталью водорода. Таким образом, минимальная электронная энергия соответствует линейной форме рассматриваемой молекулы, которая и наблюдается в равновесном состоянии.

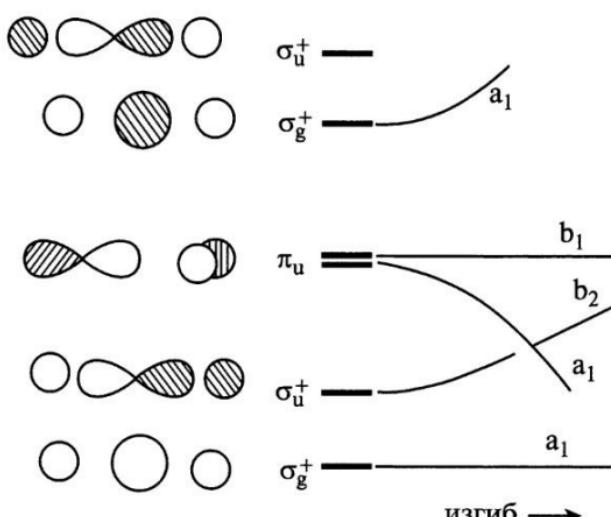


Рис. 17.2. Диаграмма Уолша для изгиба молекулы BeH_2

Используя такие же представления для описания более сложных систем, можно показать, например, что для четырех симметричных структур (треугольной AH_3 , тетраэдрической AH_4 , тригонально-бипирамидальной AH_5 и октаэдрической AH_6) наиболее стабильными являются те, которые имеют 3–6 электронных пар. В орбитальной теории этот же результат естественным образом вытекает из угловой зависимости волновых функций, что можно очень легко доказать [3], используя предложенную в гл. 7 модель углового перекрывания.

Известно, что лигандаы могут приобретать значительный электрический заряд в результате переноса заряда в системе лиганд — центральный атом, вследствие чего тоже возникают симметричные структуры. Их форму можно предсказать, исходя из требований минимизации электростатической энергии (минимизируя полную энергию системы заряженных частиц на сферической поверхности, можно получить то же распределение). Подход остается плодотворным и при рассмотрении стерического взаимодействия лигандов, позволяя осуществлять расчеты для потенциала межлигандного взаимодействия в форме $1/r^n$ в общем случае. При этом следует отметить, что для AX_5 от значения показателя n зависит, какая получится форма — квадратная пирамида или тригональная бипирамида.

Вы совершенно правы. Удивительно, что несколько разных, но концептуально очень простых моделей приводят нас к совершенно одинаковым результатам. В тоже время это только усложняет ситуацию, мешая составить цельное представление о механизме протекающих процессов.

Если число электронных пар в системе превышает число лигандов, то в системе появляется одна или несколько свободных пар. Если при этом электроотрицательность лигандов выше, чем центрального атома (как обычно и бывает), свободная пара образуется именно на этом атоме. (Строго говоря, возникающая при этом орбиталь по характеру в большей степени относится к центральному атому, чем к лигандам.) Таким образом, структура в целом потеряет симметричную геометрию. Какую структуру будет иметь реальная молекула этого типа? Мне очень нравится модель, предложенная Лоуренсом Бартеллом [4], согласно которой симметрия систем AX_n определяется максимальной стабилизацией занятых орбиталей, когда все незанятые орбитали имеют более высокую энергию. Поэтому при исследовании систем типа AX_nE (имеющих одну свободную пару

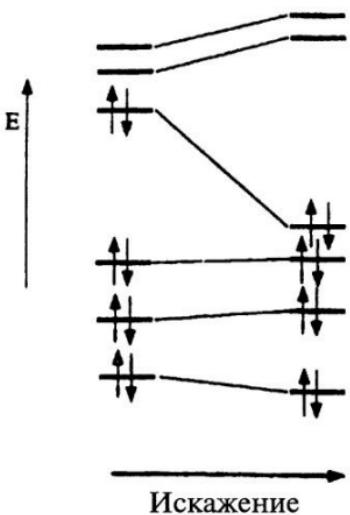


Схема 17.1

электронов) необходимо определить ту геометрическую форму, которая обеспечивает максимальную стабильность этой высоколежащей орбитали для лишней электронной пары (схема 17.1). Используемый для этого подход основан на учете эффекта Яна—Теллера второго порядка.

Как уже отмечалось в гл. 14, при рассмотрении этого эффекта степенной ряд теории возмущений (14.4) обрывается на члене второго порядка (который и является основным для описываемой ситуации), связанном с энергетически самым низким электронным состоянием, возникающим при переходе (возбуждении) электрона с ВЗМО на НСМО. Формально это обусловлено тем, что для такого электронного возбуждения знаменатель в формуле теории возмущений наименьший. Действительно, как уже было показано выше, уравнение при этом упрощается таким образом, что можно вообще не рассматривать электронные состояния, а исследовать лишь соотношения симметрии между ВЗМО и НСМО.

Вы правы, если низколежащая НСМО относится к типу симметрии Γ_j , а ВЗМО — к типу Γ_i , то активная координата искажения для эффекта Яна—Теллера второго порядка относится к типу симметрии $\Gamma_q = \Gamma_i \otimes \Gamma_j$. Разумеется, некоторые из таких искажений могут вообще не соответствовать разрешенным движениям молекулы (в таких случаях, по-видимому, геометрия молекулы не будет меняться). Но если симметрия Γ_q соответствует ка-

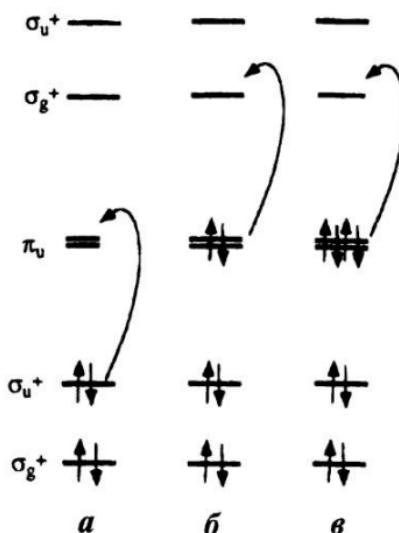


Рис. 17.3. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для линейной молекулы AH_2 и процесс элекtronного возбуждения ВЗМО—НСМО при характерном для BeH_2 числе электронов (две валентные пары) (а); при характерном для синглетного состояния CH_2 числе электронов (три валентные пары) (б); при характерном для молекулы воды числе электронов (четыре валентные пары) (в)

кой-либо нормальной деформации молекулы (например, изгибу) и возникающее напряжение оказывается достаточным, исходная структура начнет искажаться.

Именно так и происходит деформация молекул. Теперь мы рассмотрим применение этой концепции к геометрическим проблемам.

На рис. 17.3, а показана диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей линейной молекулы AH_2 (заселенности на рисунке соответствуют молекуле BeH_2). Для двух пар валентных электронов модель ОЭПВО предсказывает линейную форму молекулы с симметрией изгибающей моды π_u . На рис. 17.3, а показано также возбуждение ВЗМО—НСМО для этого числа электронов, связывающее ВЗМО (σ_u^+) с НСМО (π_u). В этом случае для эффекта Яна—Теллера второго порядка симметрия моды равна $\sigma_u^+ \otimes \pi_u = \pi_g$, что не совпадает с типом симметрий изгибающей моды молекулы (π_u). Это противоречие означает, что молекула остается линейной. Ситуация меняется при введении в молекулу дополнительной электронной пары (рис. 17.3, б), после чего произведение типов симметрии для ВЗМО (π_u) и НСМО (σ_g^+) дает для эффекта Яна—Теллера

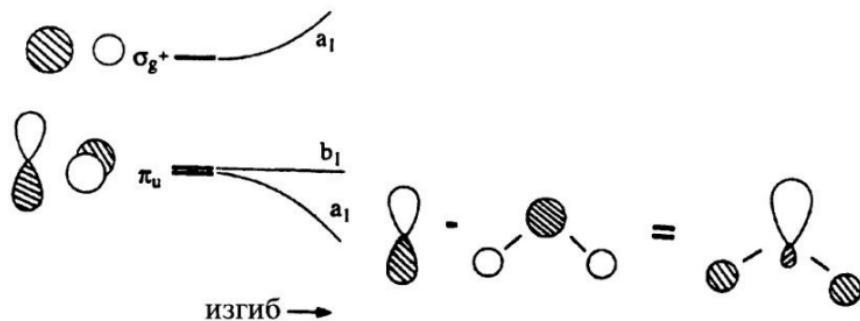


Рис. 17.4. Стабилизация орбитали a_1 ВЗМО (см. схему 17.1) для синглетного состояния CH_2 при смешивании ВЗМО и НСМО. Свободная электронная пара возникает в соответствии с предсказаниями модели ОЭПВО

второго порядка разрешенный тип симметрии $\pi_u \otimes \sigma_g^+ = \pi_u$. Это соответствует реальной деформации изгиба данной молекулы (действительно, CH_2 в синглетном состоянии имеет нелинейную форму). При этом происходит стабилизация ВЗМО (как было показано на схеме 17.1) за счет смешивания ВЗМО и НСМО. В результате этого показанного на рис. 17.4 процесса свободная электронная пара занимает именно то место, которое предсказывает модель ОЭПВО.

Для большей ясности рассмотрим молекулу (OH_2) с еще одной лишней электронной парой (рис. 17.3,в). Симметрия ВЗМО и НСМО в этом случае такая же, как у систем, имеющих три электронные пары, поэтому система искажается таким же образом. На рис. 17.5,а показаны заполненные орбитали (отметим, что в предсказываемой моделью ОЭПВО области вторая свободная пара не возникает). Однако, как было показано в гл. 3, такие электроны могут быть локализованы (рис. 17.3,б), в результате чего у молекулы воды возникают (как и в случае CH_2) две свободные пары, получившие в литературе (из-за характерной формы орбиталей) название «крольчих ушей». Аналогичная процедура может быть проведена на двух связывающих орбиталах (как было сделано для CH_2).

Таким образом, для молекулы воды получаются четыре локализованные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра (схема 17.2) (как и в молекуле метана).

Более того, для молекулы AX_2E с одной свободной парой обе модели (и локализованная, и делокализованная) помещают ее в одну

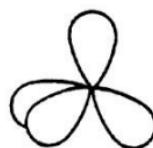


Схема 17.2

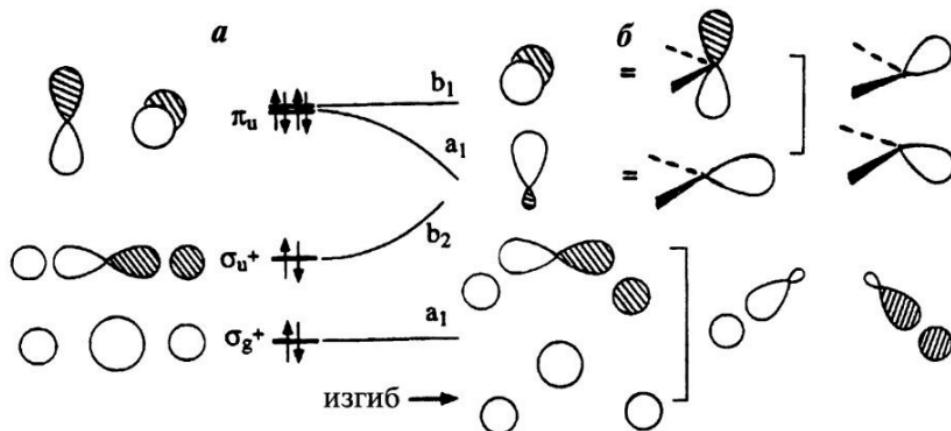


Рис. 17.5. *а* — Картина стабилизации, подобная изображенной на рис. 17.4; *б* — дополнительно показано, как могут быть локализованы занятые орбитали, создавая связывающие и несвязывающие орбитали в молекуле воды

и ту же область пространства, но если молекула имеет более одной свободной пары (например, AX_2E_2), делокализованная картина должна быть несколько изменена. При этом следует вспомнить (гл. 3), что она с самого начала строилась достаточно произвольно, хотя полное значение электронной плотности, конечно, не должно зависеть от выбора волновых функций (в рамках оговоренных ограничений).

Этот же метод можно использовать и для описания деформаций плоской молекулы AH_3 . Изгиб вне плоскости соответствует типу симметрии a''_2 , а в плоскости — типа e' . Для показанной на рис. 17.6, *а* молекулы BH_3 наличие ВЗМО (e') и НСМО (a''_2) приводит к деформационной моде (по эффекту Яна—Теллера второго порядка) с симметрией $e' \otimes a''_2 = e''$, поэтому молекула представляет собой устойчивый плоский треугольник, у которого отсутствуют колебательные и изгибающие моды указанного типа симметрии. Для

молекулы NH_3 сочетание ВЗМО (a''_2) и НСМО (a'_1) приводит к моде (по эффекту Яна—Теллера второго порядка) с типом симметрии $a''_2 \otimes a'_1 = a''_2$ (рис. 17.6,б). Это симметрия деформации изгиба вне плоскости, в результате плоская молекулярная структура с симметрией D_{3h} изгибается и переходит в пирамидальную структуру с симметрией C_{3v} . Как и в рассмотренных выше случаях, смешивание ВЗМО и НСМО порождает свободную электронную пару, направленную к четвертой вершине тетраэдра (см. рис. 14.4). Для молекулы ClH_3 (известно соединение ClF_3) с еще одной свободной электронной парой (рис. 17.6,в) сочетание ВЗМО (a'_1) и НСМО (e') приводит к деформационной моде (по эффекту Яна—Теллера второго порядка) с симметрией $a'_1 \otimes e' = e'$. В результате молекула изгибается в плоскости и принимает Т-образную форму (при этом могут случайно возникать валентные колебания с симметрией e' , приводящие к неэквивалентности связей С—Н). Как и в случае молекулы AH_2 , свободная пара делокализованной модели должна быть локализована, чтобы подогнать ее под схему ОЭПВО. Метод может быть обобщен и использован для других молекулярных структур.

Такие же рассуждения применимы и к соединениям с другой стехиометрией, так что сочетание [эффект Яна—Теллера второго порядка + орбитальная модель] оказывается важным инструментом изучения не только молекул типа AH_n , но и целого ряда более сложных систем, о чем говорилось в гл. 14.

Мне хочется рассмотреть еще одну интересную молекулу, а именно XeF_6 . В модели ОЭПВО у нее семь валентных электронных пар, однако молекула лишь динамически искажена относительно октаэдрической геометрии, ожидаемой для шести электронных пар. Имеется в виду, что молекула выполняет плавное геометрическое колебание относительно исходной высокосимметричной структуры [5]. Объяснение может быть основано на эффекте Яна—Теллера второго порядка. Из приведенной на рис. 17.7,а диаграммы орбиталей для октаэдрической структуры XeF_6 видно, что ВЗМО имеет симметрию a_{1g} , а низколежащая НСМО — симметрию t_{1u} . Активной моде эффекта Яна—Теллера второго порядка соответствует симметрия $a_{1g} \otimes t_{1u} = t_{1u}$. В результате октаэдрическая структура XeF_6 смещается вдоль координаты деформации t_{1u} , что и приводит к образованию свободной электронной пары (рис. 17.7,б), располагающейся вдоль ребра или на грани октаэдра.

Однако для тяжелых элементов этой части периодической системы электронная пара $6s^2$ часто оказывается стереохимически

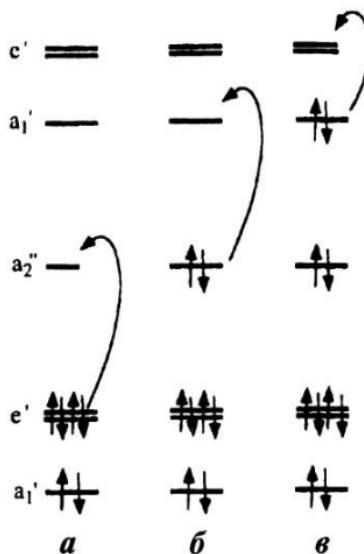


Рис. 17.6. Диаграмма энергетических уровней молекулярных орбиталей для плоской треугольной молекулы Ah₃; показан процесс электронного возбуждения ВЗМО – НСМО при характерном для BH₃ числе электронов (три валентные пары) (а); возбуждение ВЗМО – НСМО при характерном для NH₃ числе электронов (четыре валентные пары) (б); возбуждение ВЗМО – НСМО при характерном для FH₃ числе электронов (пять валентных пар) (в)

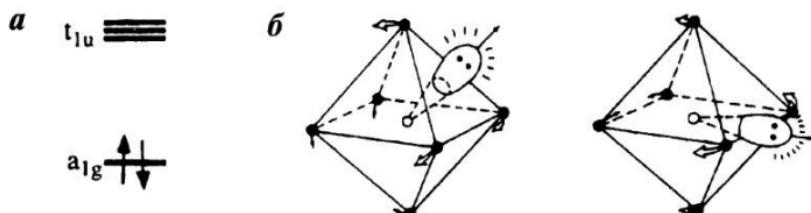


Рис. 17.7. а – Орбитали ВЗМО и НСМО октаэдрической структуры XeF₆; б – геометрия, возникающая при плавном изгибе с симметрией t_{1u} (рисунок взят из работы [5])

инертной в результате релятивистского эффекта сжатия *s*-орбиталей (относительно *p*-орбиталей). Из этого следует, что в формуле, определяющей величину эффекта Яна—Теллера второго порядка, одновременно уменьшаются значения и знаменателя, и числителя (в котором учитывается перекрывание с *6s*-орбитальной центрального атома). В результате наблюдается «плавная» деформация октаэдрической структуры, которую можно называть динамическим эффектом Яна—Теллера второго порядка.

Вы правы в том, что некоторые молекулы, формально имеющие семь пар электронов (типа AX_6^{2-} , где A = Se, Te; X = Cl, Br), обладают правильной октаэдрической структурой без искажений. Другие частицы (например, SbX_6^{3-}) искажены. Молекула $\text{TeCl}_4[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_2$ ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ — тиомочевина) может обладать как правильной, так и искаженной структурой [7].

В этом случае необходимо рассматривать молекулярные орбитали в качестве базы модели ОЭПВО. С помощью орбитального подхода труднее вывести геометрию основного состояния, но гораздо легче анализировать другие свойства молекулы, особенно в возбужденном состоянии. Особенno ценным преимуществом орбитальной модели является возможность ее использования в самых разных областях химии.

Каким образом модель ОЭПВО связана с «силами отталкивания Паули»?

Мы уже говорили о том, что геометрические формы молекул можно устанавливать на основе орбитального подхода, т. е. формально без учета электрон-электронных взаимодействий. Показанные на рис. 17.5 схемы также демонстрируют, что электронные пары в модели ОЭПВО могут быть получены из делокализованного описания, причем полная энергия не зависит от способа описания (см. гл. 3). Сказанное заставляет задуматься о существовании связи одноэлектронных орбиталей с принципом Паули. Решение проблемы подсказывает диаграмма Уолша на рис. 17.2. Отталкивание между двумя парами электронов в BeH_2 способствует образованию не изогнутой, а линейной молекулы и проявляется в дестабилизации при изгибе $\sigma_u(1b_1)$ -орбитали, занятой одной парой электронов. Взаимодействие между тремя парами электронов в синглетном CH_2 приводит к образованию изогнутой молекулы, геометрия которой определяется балансом между заполненными орбитальными уровнями, при изгибе молекулы сдвигаются вверх и вниз по энергии. В соответствии

с принципом Паули, одну атомную или молекулярную орбиталь могут занимать только два электрона (причем с противоположно направленными спинами), поэтому молекула BeH_2 имеет электронную конфигурацию $\sigma_g^2\sigma_u^2$, а синглетный CH_2 — конфигурацию $1a_1^21b_1^22a_1^2$. Без учета принципа Паули мы могли бы представить себе существование CH_2 с конфигурацией $1a_1$. Молекула с такой конфигурацией не имела бы (с точки зрения геометрии) предпочтительной формы, поскольку орбиталь $1a_1$ при изгибе меняется лишь незначительно, однако построение локализованных орбиталей было бы невозможно.

Таким образом, антисимметризация полной волновой функции (гл. 3), обусловленная требованиями принципа Паули, заставляет электроны «спариваться» на различных ортогональных орбиталах, энергии которых определяются геометрией молекулы. Именно так геометрические особенности связаны с числом электронов.

Вы правы, в этом и заключается причина «отталкивания» между локализованными парами электронов. Мы уже сталкивались с подобным явлением в гл. 15, когда выяснили, что суммарный эффект от процесса, при котором два электрона объединяются на связывающей орбитали, а два других — на разрыхляющей, в целом является дестабилизирующим (из-за подобного же отталкивания по принципу Паули). В рассматриваемом случае дестабилизация возникает по другой причине, а именно из-за изменений в геометрии молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

- Гиллеспи Р., Харгитан И. *Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул*. Пер. с англ. М., Мир (1992).
- Walsh A. D., *J. Chem. Soc.*, 2260, 2266, 2288, 2296 (1953).
- Albright T. A. and Burdett J. K., *Problems in Molecular Orbital Theory*, Oxford University Press (1992), p. 104.
- Bartell L. S., *J. Chem. Educ.*, **45**, 754 (1968).
- Bartell L. S. and Gavin R. M., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2470 (1968).
- Pyykkö P., *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988).
- Husebye S. and George J. W., *Inorg. Chem.*, **8**, 314 (1969); George J. W., Husebye S. and Mikalsen Ø., *Acta Chem. Scand.*, **29**, 141 (1975).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Бейдер Р. *Атомы в молекулах*. Пер. с англ., М., Мир (2001).
- Edimiston C., Bartleson J. and Jarvie J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **108**, 3593 (1986).
- Гиллеспи Р. *Геометрия молекул*. Пер. с англ. М., Мир (1975).
- Gillespie R. J. and Robinson E. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 495 (1996).
- Gimarc B. M., *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press (1979).
- Fergusson J. F., *Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry*, Prentice-Hall (1974).
- Sidgwick N. V. and Powell H. M., *Proc. Roy. Soc.*, **A176**, 153 (1940).

ЭПИЛОГ

Заканчивая наш диалог, необходимо подчеркнуть, что мы затронули лишь небольшую часть обширной проблемы, так что многие важные идеи, вопросы и задачи оказались даже не упомянутыми. Вслед за Молодым Ученым из Пролога, мы можем повторить, что «основная трудность связана не столько со сложностью проблем и нехваткой времени, сколько с нашей готовностью к размышлению». Предлагаемая читателю книга не относится к разряду тех, которые рекомендуют читать за завтраком или во время поездки в транспорте».

Мне очень нравится эта позиция и хочется привести еще одну фразу из Пролога, принадлежащую Чарльзу Коулсону: «Квантовая химия должна дать нам *понимание* основных концепций химии...» (курсив мой). Проблема понимания и объяснения вообще является центральной в науке независимо от того, идет ли речь о результатах эксперимента, выводов из простой теоретической модели или из сложнейших расчетов. По большому счету, попытка понимания сама по себе является совсем не простой задачей.

Подобно Молодому Ученому из книги Юм-Розери, мы не должны быть самодовольными и благодушными, а должны четко осознавать, что большинство рассматриваемых проблем и наших ответов на них отражает лишь уровень нашего понимания. Некоторые вопросы мы понимаем достаточно глубоко, некоторые — только частично, но Молодой Ученый был нацелен на будущее, и мы должны следовать его примеру и помнить, что главные проблемы химии связаны с вопросами, которые мы не только не обсуждали, но даже еще не умеем правильно формулировать.

Например, что мы знаем об устойчивости химических соединений? Мы умеем пока только создавать некоторые соединения и со-

вершенствуем свое умение определять их структуру или описывать ее, пользуясь различными моделями. Но ведь основной вопрос сводится к тому, почему эти соединения возникают вообще! Мы должны не ограничивать себя довольно узкими и специфическими задачами (например, как добиться улучшения и стабильности получаемой из заданного набора атомов структуры или повышения ее реакционной способности), а пытаться выработать новую, более общую и полную точку зрения на эти проблемы.

Мы совсем не касались огромных достижений последних лет в области исследования биологических молекул, где большую роль играют слабые взаимодействия. Уровень нашего понимания процессов, протекающих в биологических структурах, невольно заставляет вспомнить Старого Металлурга в его литейном цехе.

Конечно, нам необходимо трезво оценивать уровень своих знаний и свои возможности для понимания. Изучая существующие модели, мы смотрели на прошедшее и настоящее, но я уверен, что будущее этой области химии будет столь же блестящим и удивительным. Мне бы хотелось завершить наш диалог на несколько иной ноте. В конце книги Юм-Розери Металлург (сейчас он давно на пенсии) и Ученый (теперь уже в зрелом возрасте) поднимают бокалы и благодарят друзей и издателей за помощь в работе над книгой. Кого следовало бы поблагодарить нам?

Основную часть благодарностей, в духе развитой в книге теории, мы можем записать, используя приближенную формулу для первой поправки волновой функции основного состояния $|0\rangle$ в рамках теории возмущений. Новая волновая функция $|0'\rangle$ (которая символизирует современный уровень понимания) возникает под действие возмущения H' (которое, по моему мнению, соответствует процессам размышления и осмысления). При такой символике формула приобретает вид

$$|0'\rangle = |0\rangle + \sum_j' |\langle 0|\mathcal{H}'|j\rangle/(E_j - E_0)|j\rangle,$$

где индекс j относится к пяти крупнейшим ученым (Малликен, Полинг, Леннард-Джонс, Коулсон и Хоффман), чьи идеи сыграли существенную роль в развитии теории химической связи, в связи с чем величина коэффициента $|\langle 0|\mathcal{H}'|j\rangle|/(E_j - E_0)$ для них очень

велика. Из современников хотелось бы поблагодарить Тома Олбрайта, прочитавшего рукопись и сделавшего ряд ценных замечаний, а также нескольких других рецензентов, проявивших внимание и участие. Отдельно хотелось бы поблагодарить Грэма Флеминга, которого постоянно интересовали проблемы химической связи, и несколько поколений моих студентов в Чикагском университете, беседы и обсуждения с которыми также легли в основу этой книги.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Пролог	5
Глава 1. Какова природа химической связи?	9
Глава 2. На чем основана модель, используемая для описания орбитального строения молекул?	22
Глава 3. Чем различаются гибриды sp^3 и молекулярные орбитали метана?	36
Глава 4. Чем объясняются особые свойства элементов второго периода (Li–Ne) и первого ряда переходных металлов?	53
Глава 5. Почему метод молекулярных орбиталей часто приводит к неправильным результатам при описании процесса диссоциации?	64
Глава 6. Насколько важны d -орбитали при изучении химических свойств элементов главных групп?	74
Глава 7. Как лучше описывать взаимодействие переходных металлов с лигандами и в чем состоит правило 18 электронов?	81
Глава 8. Так ли велики различия между молекулами элементов главных групп и комплексами переходных металлов?	103
Глава 9. Что такое металлическая связь?	121
Глава 10. Совпадают ли методы описания электронного строения твердых тел и больших молекул?	128
Глава 11. Как подсчитывают число электронов в «электроно-дефицитных» молекулах?	154

Глава 12. Всегда ли делокализация электронов приводит к стабилизации или почему молекула бензола представляет собой правильный шестиугольник?	167
Глава 13. Какова физическая основа правила Хюккеля?	177
Глава 14. Не обманчива ли внешняя простота эффекта Яна—Теллера?	188
Глава 15. Какова природа стерического отталкивания?	210
Глава 16. Почему молекула N ₂ O имеет структуру NNO, а не NON?	218
Глава 17. В чем смысл модели ОЭПВО?	228
Эпилог	241

Учебное издание

Бердett Джереми

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Зав. редакцией канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Ведущий редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художник *Н. В. Зотова*

Художественный редактор *О. Г. Лапко*

Оригинал-макет подготовлен *В. Н. Цлаф* в пакете *LATEX 2ε*
с использованием кириллических шрифтов семейства LH

Подписано в печать 21.05.08. Формат 60×90/16.

Гарнитура Computer Modern. Печать офсетная. Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 15,5. Изд. № 3/9945. Тираж 1500 экз. Заказ 3631

«БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: Lbz@aha.ru, <http://www.Lbz.ru>

При участии ООО «Эмпреза»

Отпечатано с готовых файлов заказчика в ОАО «ИПК

«Ульяновский Дом печати». 432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14